



## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<b>(51) 国際特許分類6</b> <b>C08J 9/06, 9/16, C07C 257/14, C07D</b> <b>233/64, 239/06, 243/04</b>	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> <b>WO96/17884</b>  <b>(43) 国際公開日</b> <b>1996年6月13日(13.06.96)</b>
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP95/02523 <b>(22) 国際出願日</b> 1995年12月8日(08.12.95)  <b>(30) 優先権データ</b> 特願平6/305185 1994年12月8日(08.12.94) JP 特願平7/65427 1995年3月24日(24.03.95) JP  <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> 株式会社 日本触媒(NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.)(JP/JP) 〒541 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 Osaka, (JP) <b>(72) 発明者: および</b> <b>(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ)</b> 石崎邦彦(ISHIZAKI, Kunihiko)(JP/JP) 〒565 大阪府吹田市青山台2-7 A6-101 Osaka, (JP) 尾原久宜(OBARA, Hisanobu)(JP/JP) 〒671-12 兵庫県姫路市網干区浜田931-11 浜田寮A-101 Hyogo, (JP) 原田信幸(HARADA, Nobuyuki)(JP/JP) 〒565 大阪府吹田市山田東4-41 3-1007 Osaka, (JP) 本野佳宏(MOTONO, Yoshihiro)(JP/JP) 〒671-12 兵庫県姫路市網干区浜田931-11 浜田寮A-410 Hyogo, (JP)		<b>三宅浩司(MIYAKE, Koji)(JP/JP)</b> 〒671-12 兵庫県姫路市網干区浜田931-11 G-402 Hyogo, (JP) <b>(74) 代理人</b> 弁理士 原 謙三(HARA, Kenzo) 〒530 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル 原謙三国際特許事務所 Osaka, (JP)  <b>(81) 指定国</b> CN, JP, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>添付公開書類</b> 国際調査報告書 請求の範囲の補正の期限前であり、補正書受領の際には再公開される。
<b>(54) Title : WATER-ABSORBENT RESIN, PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF, AND WATER-ABSORBENT RESIN COMPOSITION</b>		
<b>(54) 発明の名称</b> 吸水性樹脂およびその製造方法並びに吸水性樹脂組成物		
<p>The diagram shows a cross-section of a container (1) with a lid (2) and a central vertical tube (3). Inside the container, there is a liquid level (12) and a porous or absorbent material (3A). A side tube (2B) connects the container to a separate unit (4). This unit (4) contains a filter or pump mechanism with various components labeled (5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 15). The entire system is shown sitting on a base (1).</p>		
<b>(57) Abstract</b> <p>A water-absorbent resin is produced by dispersing a solid blowing agent with an average particle diameter in the range of 1 to 100 <math>\mu\text{m}</math> in an aqueous solution containing an unsaturated monomer and a cross-linking agent and polymerizing the monomer. The resin is excellent in the ability to diffuse aqueous liquids and in water absorption characteristics such as the rate of water absorption, water retention capacity and dry touch, and is reduced in the contents of water-soluble components and residual monomers. Sanitary materials prepared from a composition of this resin are improved in the rate of water absorption and water retention capacity and can avoid leakage.</p>		

(57) 要約

吸水性樹脂は、不飽和単量体と架橋剤とを含む単量体水溶液に、平均粒子径が $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の範囲内の固体の発泡剤を分散させた後、該不飽和単量体を重合させることにより得られる。上記の吸水性樹脂は、水性液体の拡散性や吸水速度、保水能、およびドライタッチ性等の吸水特性に優れると共に、水可溶性成分量や残存単量体量が低減されている。該吸水性樹脂を用いた吸水性樹脂組成物を例えば衛生材料に用いると、吸水速度および保水能等が向上され、該衛生材料の漏れを回避することができる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RO	ルーマニア
AT	オーストリア	ES	スペイン	LS	レソト	RU	ロシア連邦
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
AZ	アゼルバイジャン	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	MC	モナコ	SI	スロヴェニア共和国
BF	ブルキナ・ファソ	GE	グルジア	MD	モルドバ	SK	スロバキア共和国
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SN	セネガル
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MK	マケドニア共和国	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー		スラヴィア共和国	TD	チャド
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	ML	マリ	TG	トーゴ
CA	カナダ	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MR	モリタニア	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ			MW	モザンビーク	TR	トルコ
CH	スイス	JP	日本	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CN	中国	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	VN	ベトナム
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド		

## 明 細 書

## 吸水性樹脂およびその製造方法並びに吸水性樹脂組成物

## 技術分野

- 本発明は、例えば、紙オムツ（使い捨てオムツ）や生理用ナプキン、
- 5 いわゆる失禁パット（失禁者のための治具）、創傷保護材、創傷治療材等の衛生材料（体液吸収物品）、或いは、建材、土壌用保水材、食品等のドリップ吸収材や鮮度保持材、止水材等の吸収物品に好適に用いられる吸水性樹脂、および、その製造方法、並びに、該吸水性樹脂を用いた吸水性樹脂組成物に関するものである。

10

## 背景技術

- 近年、紙オムツや生理用ナプキン、失禁パット、創傷保護材、創傷治療材等の衛生材料には、その構成材として、尿や汗、経血等の体液を吸収させることを目的とする吸水性樹脂が幅広く利用されている。また、
- 15 吸水性樹脂は、衛生材料としての用途のみならず、建材、土壌用保水材、食品等のドリップ吸収材や鮮度保持材、止水材等、吸水（吸収）や保水、吸湿等を目的とする種々の用途に広範に利用されている。

- 上記の吸水性樹脂としては、例えば、ポリアクリル酸部分中和物架橋体（特開昭55-84304号公報、特開昭 55-108407号公報、特開昭 55-1334
- 20 13号公報、米国特許第 4,654,039号）、澱粉-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物（特公昭49-43995号公報）、澱粉-アクリル酸グラフト重合体の中和物（特開昭 51-125468号公報）、酢酸ビニル-アクリル酸

リル酸エステル共重合体のケン化物（特開昭52-14689号公報）、アクリロニトリル共重合体若しくはアクリルアミド共重合体の加水分解物またはこれらの架橋体（特開昭53-15959号公報）、カルボキシメチルセルロースの架橋体、カチオン性モノマーの架橋体（特開昭 58-154709号公報、特開昭 58-154710号公報）、イソブチレンー無水マレイン酸共重合架橋体、2-アクリルアミドー2-メチルプロパンスルホン酸とアクリル酸との共重合架橋体、ポリエチレンオキシド架橋体、メトキシポリエチレングリコールとアクリル酸との共重合架橋体等が知られている。

これら吸水性樹脂は、何れも、その粒子径が0.01mm～5mm程度の粒子状若しくは粉末状である。吸水性樹脂は、一般に、粒子径によってその吸水速度が決定され、粒子径が小さくなる程、個々の粒子の吸水速度が速くなる傾向にある（高分子学会発行：「高分子」第36巻、614頁、1987年）。

ところが、実際には、粒子径が小さくなるに従い、体液等の水性液体が粒子間を通過する際の通液性が低下する。即ち、いわゆるゲルブロックを生じる。従って、吸水性樹脂の使用時においては、上記の吸水速度および通液性を考慮に入れて、最適な大きさの粒子径を選択する必要がある。また、吸水性樹脂は、吸水速度が速くなる程、ゲルブロックを引き起こし易い傾向にある。ゲルブロックを生じる主な原因としては、膨潤後の粒子間の、加圧下における空隙の減少やタック性の増加等が挙げられる。

そこで、上記吸水性樹脂の吸水特性の向上、特に、吸水速度の向上を目的として、以下に示すような種々の吸水性樹脂の製造方法や改質方法が提案されている。即ち、吸水性樹脂の製造方法や改質方法としては、

例えば、①二次架橋処理をする方法、つまり、粒子の表面近傍の架橋密度を高める方法、②造粒や発泡、多孔質化等によって粒子の表面積を大きくする方法が提案されている。

上記①の方法としては、表面架橋剤として、例えば、多価アルコール  
5 を用いる方法、多価グリシジル化合物や多価アジリジン化合物、多価ア  
ミン化合物、多価イソシアネート化合物を用いる方法、グリオキサール  
を用いる方法、多価金属塩を用いる方法、シランカップリング剤を用い  
る方法、モノエポキシ化合物を用いる方法、エポキシ基含有ポリマーを  
用いる方法、エポキシ化合物とヒドロキシ化合物とを用いる方法、アル  
10 キレンカーボネートを用いる方法等が挙げられる。

また、架橋反応時に、例えば、不活性無機粉末を存在させる方法（米  
国特許第 4,587,308号）、二価アルコールを存在させる方法、水とエー  
テル化合物とを存在させる方法、一価アルコールのアルキレンオキサイ  
ド付加物や、有機酸塩、ラクタム等を存在させる方法、溶解度パラメー  
15 ターの異なる二種類以上の架橋剤を用いる方法等も提案されている。さ  
らに、粒子の表面近傍の架橋密度を高める方法は、米国特許第 4,666,9  
83号、米国特許第 5,140,076号、米国特許第 5,229,466号、特開昭59-6  
2665号公報、特開平5-508425号公報等にも開示されている。

上記②の方法としては、例えば、重合時や架橋時に発泡剤を用いる方  
20 法が提案されている。発泡剤を用いる方法としては、例えば、直鎖状水  
溶性ポリマーに、炭酸塩等の発泡剤を用いて中和しながら、架橋構造を  
導入する方法（米国特許第 4,529,739号、同第 4,649,164号等）、炭酸  
塩をモノマーに添加する方法（特公昭62-34042号公報、特公平 2-60681  
号公報、特公平 2-54362号公報、米国特許第 5,118,719号、米国特許第

5,154,713号、米国特許第 5,314,420号)、炭酸塩の存在下でモノマーをマイクロ波を用いて重合する方法(米国特許第 4,808,637号)、沸点 40℃~150℃の有機溶媒を特定のモノマーに添加して重合する方法(特開昭59-18712号公報、米国特許第 4,552,938号、米国特許第 4,654,393号、米国特許第 4,703,067号)、疎水性有機溶剤を添加して特定の圧力下で重合する方法(米国特許第 5,328,935号、米国特許第 5,338,766号)等が挙げられる。さらに、モノマーを重合した後に発泡剤を添加する方法(特開昭56-13906号公報、特開昭 57-182331号公報、特開昭 57-208236号公報)も提案されている。

10    また、マイクロウェーブを用いて粒子に極性(ポーラス)を付与する方法(WO 91/02552 号)、微粒子を造粒して二次粒子にする方法(WO 93/24153 号、米国特許第 5,002,986号、同第 5,300,565号、同第 5,140,076号、同第 4,732,968号)等が提案されている。

15    これら①、②の方法により、吸水性樹脂の吸水速度を或る程度向上させることができる。

しかしながら、二次架橋処理を施してなる吸水性樹脂は、例えば衛生材料等に用いる際に要求される素早い吸水速度を達成することができない。また、直鎖状ポリマーを発泡させながら架橋してなる吸水性樹脂は、吸水量(保水量)が不十分であり、かつ、コストが掛かる。さらに、  
20    モノマーを重合させながら発泡してなる多孔質の吸水性樹脂は、吸水速度に優れ、コストが掛からないものの、上記発泡のタイミングをコントロールすることが困難であり、しかも、一定の孔径を得ることができない。このため、該吸水性樹脂は、水性液体の拡散性や、水可溶性成分量、残存単量体量、ドライタッチ性(何れも後述する)等の諸特性の改善

が不十分である。

つまり、上記の製造方法や改質方法によって得られる吸水性樹脂は、水性液体の拡散性や、水可溶性成分量、ドライタッチ性等の相反する諸特性の相互バランスが不十分である。即ち、上記従来 of 吸水性樹脂は、  
5 吸水特性の改善が不十分であり、それゆえ、例えば衛生材料等に用いる際に要求される高度な吸水特性を達成することができない。

また、上記の製造方法や改質方法は、吸水性樹脂が水性液体と接触したときに、速やかに該水性液体を吸収することができるように吸水性樹脂を設計することを目的としている。それゆえ、衛生材料、特に、薄型  
10 化を図るために吸水性樹脂を多量に用いた衛生材料に関して、該吸水性樹脂に要求される吸水特性については、殆ど考慮されていない。

吸水性樹脂を多量に用いた衛生材料においては、吸水速度を向上させる必要があるが、吸水速度を速くすると、ゲルブロックを生じ易い。そこで、ゲルブロックを生じ難くするために、例えば吸水性樹脂粒子のゲル弾性を向上させる試みもなされている。ところが、該ゲル弾性を向上  
15 させると、吸水性樹脂の保水能が低下する。このため、吸水速度やゲル弾性が向上された吸水性樹脂を衛生材料に用いても、該衛生材料の漏れを回避することが可能であるとは言い難い。それゆえ、吸水速度や保水能等の諸特性を維持したまま、これら諸特性と背反する特性である、吸  
20 水後の粒子間における水性液体の拡散性が改善された吸水性樹脂が切望されている。

本発明は、上記従来の問題点に鑑みなされたものであり、その目的は、水性液体の拡散性や吸水速度、保水能、およびドライタッチ性等の吸水特性に優れると共に、水可溶性成分量や残存単量体量が低減された吸

水性樹脂およびその製造方法、並びに、該吸水性樹脂を用いた吸水性樹脂組成物を提供することにある。

#### 発明の開示

5     本願発明者等は、上記目的を達成すべく、吸水性樹脂およびその製造方法並びに吸水性樹脂組成物について鋭意検討した。その結果、不飽和単量体と架橋剤とを含む単量体水溶液に、平均粒子径が $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の範囲内の固体の発泡剤を分散させた後、該不飽和単量体を重合させることにより得られる吸水性樹脂が、水性液体の拡散性や吸水速度、  
10   保水能、およびドライタッチ性等の吸水特性に優れると共に、水可溶性成分量や残存単量体量が低減されることを見い出した。そして、該吸水性樹脂を用いた吸水性樹脂組成物を例えば衛生材料に用いると、吸水速度および保水能等が向上され、該衛生材料の漏れを回避することができることを見い出し、本発明を完成するに至った。

15   即ち、本発明の吸水性樹脂の製造方法は、上記の課題を解決するために、不飽和単量体と架橋剤とを含む単量体水溶液に、平均粒子径が $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の範囲内の固体の発泡剤を分散させた後、該不飽和単量体を重合させることを特徴としている。

20   上記の方法によれば、水性液体の拡散性や吸水速度、保水能、およびドライタッチ性等の吸水特性に優れると共に、水可溶性成分量や残存単量体量が低減された吸水性樹脂を安価にかつ簡単に工業的に得ることができる。

また、本発明の吸水性樹脂は、上記の課題を解決するために、 $10\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ の範囲内の平均孔径を有する多孔質であり、かつ、吸水



開始から60分間の加圧下の吸水量が25 g/g以上、水溶性成分量が15重量%以下、残存単量体量が500 ppm以下であることを特徴としている。

さらに、本発明の吸水性樹脂組成物は、上記の課題を解決するために  
5、保水能が20 g/g以上、吸水速度が120秒以下、加圧下の通液速度が200秒以下であることを特徴としている。

上記の構成によれば、水性液体の加圧下の通液性や拡散性に優れ、ゲルブロックを生じることはなく、かつ、吸水速度や保水能等が向上された吸水性樹脂および吸水性樹脂組成物を提供することができる。

10 以下に本発明を詳しく説明する。

本発明において原料として用いられる不飽和単量体は、水溶性を有している。不飽和単量体としては、具体的には、例えば、アクリル酸、 $\beta$ -アクリロイルオキシプロピオン酸、メタクリル酸、クロトン酸、（無水）マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ケイ皮酸、ソルビン酸、2-  
15（メタ）アクリロイルエタンスルホン酸、2-（メタ）アクリロイルプロパンスルホン酸、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルホスホン酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルリン酸等の酸基含有単量体、および、これらのアルカリ金属塩やアルカリ土類  
20 金属塩、アンモニウム塩、アルキルアミン塩；

N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等のジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート類、および、これらの4級化物（例えば、アルキルハライドとの反応物、ジアルキル硫酸との反応物等）；ジアルキルア

ミノヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類、および、これの４級  
化物；

N-アルキルビニルピリジニウムハライド；ヒドロキシメチル（メタ）  
アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒド  
5 ロキシプロピル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）  
アクリレート；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-エチル（メタ）  
アクリルアミド、N-n-プロピル（メタ）アクリルアミド、N-イ  
ソプロピル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチル（メタ）アクリ  
ルアミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキ  
10 シプロピル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（  
メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレー  
ト、ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、N-アクリロイルピペリ  
ジン、N-アクリロイルピロリジン；酢酸ビニル；メチル（メタ）アク  
リレート、エチル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレ  
15 ート類；

等が挙げられる。これら単量体は、単独で用いてもよく、また、二種類  
以上を適宜混合して用いてもよい。

上記例示の単量体のうち、アクリル酸塩系単量体を主成分として含む  
不飽和単量体が、得られる吸水性樹脂の吸水特性がより一層向上するの  
20 で好ましい。ここで、アクリル酸塩系単量体とは、アクリル酸および／  
またはアクリル酸の水溶性塩類を示す。また、アクリル酸の水溶性塩類  
とは、中和率が30モル％～100モル％の範囲内、好ましくは50モ  
ル％～99モル％の範囲内であるアクリル酸のアルカリ金属塩、アルカ  
リ土類金属塩、アンモニウム塩、ヒドロキシアモニウム塩、アミン塩

、アルキルアミン塩を示す。上記例示の水溶性塩類のうち、ナトリウム塩およびカリウム塩がさらに好ましい。これらアクリル酸塩系単量体は、単独で用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。

- 不飽和単量体がアクリル酸塩系単量体を主成分として含む場合において、該アクリル酸塩系単量体以外の単量体の使用量は、不飽和単量体全体の40重量%未満がより好ましく、30重量%未満がさらに好ましく、10重量%未満が特に好ましい。アクリル酸塩系単量体以外の単量体を上記の割合で用いることにより、得られる吸水性樹脂の吸水特性がより一層向上すると共に、吸水性樹脂をより一層安価に得ることができる。
- 10 本発明において上記不飽和単量体を重合させる際に用いられる架橋剤としては、例えば、分子内にビニル基を複数有する化合物；分子内にビニル基を少なくとも1つ有すると共に、不飽和単量体のカルボキシル基と反応し得る官能基を少なくとも1つ有する化合物；分子内に該カルボキシル基と反応し得る官能基を複数有する化合物；が挙げられる。これ
- 15 ら架橋剤は、単独で用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。

- 分子内にビニル基を複数有する化合物としては、具体的には、例えば、N, N' -メチレンビス(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリンアクリレートメタクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、N, N -ジアリルアクリルア
- 20

ミド、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、トリアリルアミン、ジアリルオキシ酢酸、N-メチル-N-ビニルアクリルアミド、ビス(N-ビニルカルボン酸アミド)、テトラアリロキシエタン等のポリ(メタ)アリロキシアルカン等が挙げられる。

分子内にビニル基を少なくとも1つ有すると共に、カルボキシル基と反応し得る官能基を少なくとも1つ有する化合物としては、例えば、ヒドロキシル基やエポキシ基、カチオン性基等を少なくとも1つ有するエチレン性不飽和化合物が挙げられる。該化合物としては、具体的には、  
10 例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、N-メチロールアクリルアミド、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル等が挙げられる。

分子内にカルボキシル基と反応し得る官能基を複数有する化合物としては、例えば、ヒドロキシル基やエポキシ基、カチオン性基、イソシアネート基等を少なくとも2つ有する化合物が挙げられる。該化合物としては、具体的には、例えば、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、エチレングリコール、  
15 ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、エチレンカーボネート、ポリエチレンイミン、硫酸アルミニウム等が挙げられる。

20 上記例示の架橋剤のうち、N, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリンアクリ

レートメタクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパ  
ントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）ア  
クリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ト  
リアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホス  
5 フェート、トリアリルアミン、ポリ（メタ）アリロキシアルカン等の、  
分子内にビニル基を複数有する水溶性の化合物がより好ましい。

不飽和単量体に対する架橋剤の使用量は、不飽和単量体および架橋剤  
の組み合わせ等にもよるが、不飽和単量体100重量部に対して0.0  
001重量部～10重量部の範囲内が好ましく、0.001重量部～5  
10 重量部の範囲内がより好ましく、0.01重量部～2重量部の範囲内が  
さらに好ましい。架橋剤の使用量が10重量部を越えると、得られる吸  
水性樹脂の吸水量が低下すると共に、後述する発泡剤による発泡が不充  
分となるので好ましくない。一方、架橋剤の使用量が0.0001重量  
部よりも少ない場合には、得られる吸水性樹脂の吸水速度およびゲル強  
15 度が低下すると共に、水可溶性成分量が増加し、しかも発泡剤による発  
泡を制御することが困難となるので好ましくない。尚、架橋剤を用いな  
いで不飽和単量体を重合させると、得られる吸水性樹脂の吸水特性、並  
びに、該吸水性樹脂の吸水後の諸特性が不十分となる。

不飽和単量体を架橋剤の存在下で重合させる際には、得られる吸水性  
20 樹脂の吸水特性を向上させると共に、発泡剤による発泡を効率的に行う  
ために、上記不飽和単量体および架橋剤を水溶液とすることが好ましい  
。つまり、水を溶媒として用いることが好ましい。該水溶液（以下、単  
量体水溶液と称する）中の不飽和単量体の濃度は、20重量%～65重  
量%の範囲内がより好ましく、25重量%～60重量%の範囲内がさら

- に好ましく、30重量%～45重量%の範囲内が特に好ましい。不飽和単量体の濃度が20重量%未満の場合には、得られる吸水性樹脂の水可溶性成分量が増加するおそれがあると共に、発泡剤による発泡が不十分となり吸水速度を向上させることができなくなるおそれがある。一方、
- 5 不飽和単量体の濃度が65重量%を越える場合には、反応温度、並びに、発泡剤による発泡を制御することが困難となるおそれがある。

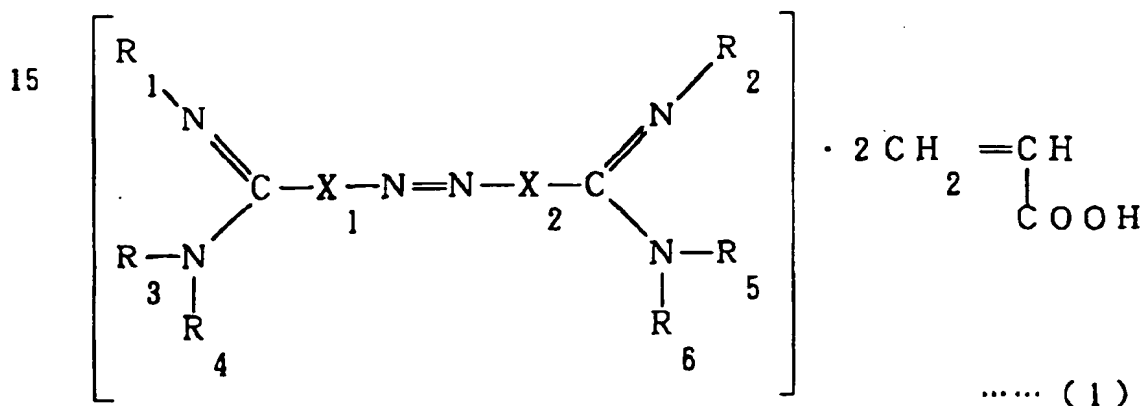
- また、単量体水溶液の溶媒として、水と、水に可溶な有機溶媒とを併用することもできる。該有機溶媒としては、具体的には、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、アセトン、ジメチルスルホキシド、
- 10 エチレングリコールモノメチルエーテル、グリセリン、(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、アルキレンカーボネート等が挙げられる。これら有機溶媒は、単独で用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。

- 有機溶媒を併用する場合における該有機溶媒の使用量は、発泡剤の平均粒子径を分散状態で1 $\mu$ m～100 $\mu$ mの範囲内に制御することができる範囲内とすればよい。具体的には、水に対して40重量%以下、より好ましくは20重量%以下、さらに好ましくは10重量%以下とすればよい。
- 15

- 本発明において上記不飽和単量体を重合させる際に用いられる発泡剤
- 20 は、粒子状であり、水および上記有機溶媒に難溶性の常温で固体の化合物である。該発泡剤としては、具体的には、例えば、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、バリウムアゾジカルボキシレート、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、4,4'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジッド)、パラトルエンスルホニルヒドラジッド

、シアゾアミノベンゼン、N, N' -ジメチル-N, N' -ジニトロソ  
 テレフタルアミド、ニトロウレア、アセトン-p-トルエンスルホニル  
 ヒドラゾン、p-トルエンスルホニルアジド、2, 4-トルエンジスル  
 ホニルヒドラジド、p-メチルウレタンベンゼンスルホニルヒドラジド  
 5、トリニトロソトリメチレントリアミン、p-トルエンスルホニルセミ  
 カルバジド、オキサリルヒドラジド、ニトロゲアニジン、ヒドラゾジカ  
 ルボンアミド、トリヒドラジノトリアミン、アゾビスフォルムアミド、  
 ベンゼンスルフォニルヒドラジド、ベンゼン-1, 3-ジスルフォニル  
 ヒドラジド、ジフェニルスルフォン-3, 3'-ジスルフォニルヒドラ  
 10ジド、4, 4'-オキシビス(ベンゼンスルフォニルヒドラジド)、ス  
 ルフオンヒドラジド、マロン酸およびその塩、カルバミン酸およびその  
 塩、等の有機化合物；

一般式(1)



(式中、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub> は、それぞれ独立して、炭素数1~4のアルキ  
 レン基を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub> は、それぞれ独立  
 して、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、アリール基、アリル基、  
 またはベンジル基を表す)





上記一般式(1)または一般式(2)で表されるアミノ基含有アゾ化合物のアクリル酸塩としては、具体的には、例えば、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-フェニルプロピオンアミジン)二アクリル酸塩、2, 2'-アゾビス[N-(4-クロロフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]二アクリル酸塩、2, 2'-アゾビス[N-(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]二アクリル酸塩、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(フェニルメチル)-プロピオンアミジン]二アクリル酸塩、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-プロペニル)プロピオンアミジン]二アクリル酸塩、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二アクリル酸塩、2, 2'-アゾビス[N-(2-ヒドロキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]二アクリル酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二アクリル酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二アクリル酸塩、2, 2'-アゾビス-[2-(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1H-1, 3-ジアゼピン-2-イル)プロパン]二アクリル酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]二アクリル酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(5-ヒドロキシ-3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]二アクリル酸塩、2, 2'-アゾビス{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン}二アクリル酸塩等が挙げられるが、特に限定されるものではない。上記例示のアミノ基含有アゾ化合物のアクリル酸塩のうち、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二アクリル酸塩が特に好ましい。

尚、アミノ基含有アゾ化合物のアクリル酸塩は、例えば単量体水溶液中で析出させた後、濾過等の方法を用いることにより、単離することができる。また、アミノ基含有アゾ化合物のアクリル酸塩を単量体水溶液中で析出させる際には、該単量体水溶液に、必要に応じて、貧溶媒を添加してもよく、また、冷却等を行ってもよい。

上記の発泡剤は、予め調製したものを単量体水溶液に添加して使用してもよく、また、該発泡剤の前駆体（以下、発泡剤前駆体と称する）を単量体水溶液に溶解した後、必要に応じて、該単量体水溶液に炭酸ガスやアクリル酸塩を添加することにより、単量体水溶液中で調製することもできる。つまり、発泡剤前駆体と、炭酸ガスやアクリル酸塩とを単量体水溶液中で反応させることにより、発泡剤を析出させることもできる。該アクリル酸塩としてはアクリル酸ナトリウムが好適である。また、不飽和単量体がアクリル酸塩系単量体である場合には、該不飽和単量体をアクリル酸塩として作用させることができる。

上記アミノ基含有アゾ化合物のアクリル酸塩は、発泡剤としての機能と、ラジカル重合開始剤としての機能とを備えている。そして、該アミノ基含有アゾ化合物のアクリル酸塩の存在下に不飽和単量体を重合させることにより、水可溶性成分量並びに残存単量体量がさらに一層低減された吸水性樹脂を得ることができる。つまり、アミノ基含有アゾ化合物のアクリル酸塩を用いることにより、水可溶性成分量が15重量%以下、好ましくは1重量%～10重量%の範囲内であり、かつ、残存単量体量が500ppm以下、好ましくは300ppm以下、より好ましくは100ppm以下に低減された吸水性樹脂を得ることができる。

不飽和単量体に対する上記発泡剤の使用量は、不飽和単量体および発

泡剤の組み合わせ等に応じて設定すればよく、特に限定されるものではないが、不飽和単量体100重量部に対して0.005重量部～25重量部の範囲内がより好ましく、0.01重量部～5重量部の範囲内がさらに好ましく、0.05重量部～2.5重量部の範囲内が特に好ましい。  
5。発泡剤の使用量が上記の範囲外である場合には、得られる吸水性樹脂の吸水特性が不十分となるおそれがある。

また、単量体水溶液中において重合時に分散状態で存在する発泡剤の平均粒子径は、 $1\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ の範囲内が好ましく、 $2\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ の範囲内がより好ましく、 $3\mu\text{m}$ ～ $40\mu\text{m}$ の範囲内がさらに好ましい。  
10。発泡剤の平均粒子径を上記の範囲内に設定することにより、吸水性樹脂の平均孔径を $10\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ の範囲内、より好ましくは $20\mu\text{m}$ ～ $400\mu\text{m}$ の範囲内、さらに好ましくは $30\mu\text{m}$ ～ $300\mu\text{m}$ の範囲内、最も好ましくは $50\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ の範囲内に調整することができ、該吸水性樹脂の吸水特性（例えば、水性液体の拡散性や吸水  
15 速度等）を向上させることができる。つまり、発泡剤の平均粒子径を設定することにより、吸水性樹脂の平均孔径を所望の範囲内に設定することができる。

発泡剤の平均粒子径が $1\mu\text{m}$ よりも小さい場合、或いは、発泡剤が単量体水溶液に溶解している場合には、発泡が不十分となり、吸水性樹脂  
20 の平均孔径を所望の範囲内に調整することができないので好ましくない。一方、発泡剤の平均粒子径が $100\mu\text{m}$ よりも大きい場合には、吸水性樹脂の平均孔径を所望の範囲内に調整することができない。また、得られる吸水性樹脂のゲル強度が低下すると共に、水可溶性成分量が増加するので好ましくない。尚、単量体水溶液中における発泡剤の平均粒子

径は、レーザー式粒度分布計を用いることによって容易に測定することができる。

上記発泡剤が無機化合物である場合の発泡剤前駆体としては、具体的には、例えば、水酸化カルシウムや水酸化マグネシウム等が挙げられる。

- 5     上記発泡剤がアミノ基含有アゾ化合物のアクリル酸塩である場合の発泡剤前駆体は、アミノ基含有アゾ化合物の塩酸塩であり、具体的には、例えば、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-フェニルプロピオンアミジン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[N-(4-クロロフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[10 N-(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(フェニルメチル)-プロピオンアミジン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-プロペニル)プロピオンアミジン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス15 [N-(2-ヒドロキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス- [2-(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1H-1, 3-ジアゼピン-2-20 -イル)プロパン]二塩酸塩、2, 2'アゾビス[2-(3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(5-ヒドロキシ-3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]ブ

ロパン) 二塩酸塩等が挙げられる。これらアミノ基含有アゾ化合物の塩酸塩は、熱分解型アゾ系重合開始剤である。

尚、アミノ基含有アゾ化合物の塩酸塩は、単量体水溶液への溶解性が低い場合には、沈降や浮遊、分離を引き起こす。従って、該アミノ基含有アゾ化合物の塩酸塩をそのまま発泡剤として用いると、吸水特性に優れた吸水性樹脂を得ることができない。

アミノ基含有アゾ化合物の塩酸塩とアクリル酸塩とを反応させてアミノ基含有アゾ化合物のアクリル酸塩を調製する際の条件は、特に限定されるものではないが、以下の条件が好ましい。そして、これら条件を任意に設定して、アミノ基含有アゾ化合物のアクリル酸塩の分散時における粒子径を適宜調節することにより、得られる吸水性樹脂の孔径を所望の大きさに調節すればよい。

即ち、調製温度は、 $-10^{\circ}\text{C}$ ～ $50^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $0^{\circ}\text{C}$ ～ $40^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。また、アクリル酸塩は、アクリル酸アルカリ金属塩がより好ましく、アクリル酸ナトリウムがさらに好ましい。該アクリル酸塩の中和率は、 $50$ モル%以上が好ましく、 $70$ モル%以上がより好ましい。そして、単量体水溶液中におけるアクリル酸塩の濃度は、 $20$ 重量%～飽和濃度の範囲内が好ましく、 $25$ 重量%～飽和濃度の範囲内がより好ましい。

また、アミノ基含有アゾ化合物のアクリル酸塩を調製する際には、単量体水溶液を攪拌することが好ましい。そして、単量体水溶液を好ましくは $10$ rpm以上、より好ましくは $20$ rpm～ $10,000$ rpmで攪拌することにより、ほぼ均一な粒子径を有するアミノ基含有アゾ化合物のアクリル酸塩を短時間で調製することができる。尚、調製された

アミノ基含有アゾ化合物のアクリル酸塩は、不飽和単量体の重合にそのまま用いればよく、一旦単離する必要はない。

- アミノ基含有アゾ化合物のアクリル酸塩を単量体水溶液中で調製する方法、つまり、単量体水溶液に該アミノ基含有アゾ化合物のアクリル酸塩を分散させる方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。即ち、中和率が100%のアクリル酸塩にアミノ基含有アゾ化合物の塩酸塩を添加してアミノ基含有アゾ化合物のアクリル酸塩を調製した後、該アクリル酸塩に未中和のアクリル酸等の不飽和単量体、架橋剤、および、必要に応じて溶媒を混合して、単量体水溶液を得る方法；予め調製された単量体水溶液に、アミノ基含有アゾ化合物の塩酸塩、および、必要に応じてアクリル酸塩を添加して、アミノ基含有アゾ化合物のアクリル酸塩が分散した単量体水溶液を調製する方法等が挙げられる。これら方法のうち、後者の方法のほうが、アミノ基含有アゾ化合物のアクリル酸塩をより効率的に得ることができ、かつ、その粒子径がより均一となるので好ましい。尚、アミノ基含有アゾ化合物のアクリル酸塩を調製した後、単量体水溶液に水等の溶媒を添加することにより、該単量体水溶液中の不飽和単量体を所望の濃度に調節してもよい。

次に、本発明にかかる吸水性樹脂の製造方法について説明する。

- 本発明にかかる吸水性樹脂は、単量体水溶液に発泡剤を分散させた後、不飽和単量体を重合（水溶液重合）させることにより得られる。

単量体水溶液に発泡剤を分散させる方法は、特に限定されるものではない。例えば、単量体水溶液に発泡剤を添加して分散させる方法；単量体水溶液に発泡剤前駆体を添加した後、該単量体水溶液中で発泡剤を調製して分散させる方法；不飽和単量体、架橋剤、および発泡剤を水等の

溶媒に添加することにより、単量体水溶液を調製すると共に発泡剤を分散させる方法；等が挙げられる。これら方法のうち、単量体水溶液に発泡剤前駆体を添加した後、該単量体水溶液中で発泡剤を調製して分散させる方法が、吸水特性がより一層優れた吸水性樹脂を得ることができるのでより好ましい。尚、発泡剤を分散させる際には、単量体水溶液を攪拌してもよく、または、攪拌しなくてもよい。

但し、発泡剤が炭酸塩等の無機化合物であり、不飽和単量体がアクリル酸塩系単量体を主成分として含む場合には、該無機化合物とアクリル酸塩系単量体との反応性が比較的高いため、無機化合物を単量体水溶液中に分散させることや、その粒子径を制御することが困難である。従って、この場合には、界面活性剤や水溶性高分子等の分散安定剤を用いて、無機化合物を単量体水溶液中に分散させることが望ましい。

発泡剤が炭酸塩である場合に好適な分散安定剤としては、具体的には、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド等の親水性有機溶媒；

ポリビニルアルコール、デンプンおよびその誘導体、ポリガラクトマンナン、メチルセルロースやカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロースおよびその誘導体、ポリアルキレンオキシド、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩等の水溶性高分子；

オレイン酸ナトリウムやヒマシ油カリ等の脂肪酸塩、ラウリル硫酸ナトリウムやラウリル硫酸アンモニウム等のアルキル硫酸エステル塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、

アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、  
ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤；  
ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフ  
ェノールエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂  
5 肪酸エステル、ポリオキシソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチ  
レンアルキルアミン、脂肪酸エステル、オキシエチレンーオキシプロピ  
レンブロックポリマー等のノニオン系界面活性剤；

ラウリルアミンアセテートやステアリルアミンアセテート等のアルキル  
アミン塩、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライドやステアリルト  
10 リメチルアンモニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩等のカチオ  
ン系界面活性剤；

ラウリルジメチルアミンオキサイド等の両性イオン系界面活性剤；等が  
挙げられるが、特に限定されるものではない。これら分散安定剤は、単  
独で用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。

15 上記例示の分散安定剤のうち、水溶性高分子および界面活性剤からな  
る群より選ばれる少なくとも一種類がより好ましく、水溶性高分子と界  
面活性剤とを併用することがさらに好ましい。また、水溶性高分子のう  
ち、ポリビニルアルコール、デンプンおよびその誘導体、セルロースお  
よびその誘導体がさらに好ましく、ポリビニルアルコール、およびヒド  
20 ロキシエチルセルロースが特に好ましい。上記のポリビニルアルコール  
は、部分ケン化されているものがより好ましい。界面活性剤のうち、ア  
ニオン系界面活性剤、およびノニオン系界面活性剤がさらに好ましく、  
HLBが7以上のノニオン系界面活性剤が特に好ましい。

上記の分散安定剤を単量体水溶液に添加することにより、炭酸塩等の



無機化合物（発泡剤）を単量体水溶液中に均一に分散させると共に、該無機化合物の平均粒子径を $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の範囲内に制御することができる。発泡剤に対する分散安定剤の使用量は、発泡剤および分散安定剤の組み合わせ等に応じて設定すればよく、特に限定されるものではないが、不飽和単量体100重量部に対して5重量部以下であり、かつ、発泡剤100重量部に対して500重量部以下、より好ましくは100重量部以下、さらに好ましくは50重量部以下、特に好ましくは10重量部以下とすればよい。具体的には、0.01重量部 $\sim$ 500重量部の範囲内、より好ましくは0.05重量部 $\sim$ 100重量部の範囲内、さらに好ましくは0.5重量部 $\sim$ 50重量部の範囲内、特に好ましくは0.5重量部 $\sim$ 10重量部の範囲内とすればよい。

上記の発泡剤が分散された単量体水溶液中における不飽和単量体は、公知の方法によって重合させることができる。重合方法としては、例えば、ラジカル重合開始剤を用いたラジカル重合法、放射線重合法、電子線重合法、光増感剤を用いた紫外線重合法等の種々の方法を採用でき、特に限定されるものではない。上記方法のうち、ラジカル重合法が、不飽和単量体の重合を定量的かつ完全に行うことができるのでより好ましい。

ラジカル重合法としては、例えば、水溶液重合、型枠の中で行う注型重合、ベルトコンベヤー上で行う薄層重合、生成する含水ゲル重合体を細分化しながら行う重合、逆相懸濁重合、逆相乳化重合、沈澱重合、バルク重合等の種々の重合形態が採用できる。このうち、不飽和単量体を水溶液の状態で重合させる水溶液重合が、重合温度を容易に制御できるのでより好ましい。

不飽和単量体を水溶液重合させる際には、連続式重合、回分式重合の何れの方式を採用してもよく、また、減圧、加圧、常圧の何れの圧力下で実施してもよい。尚、重合は、窒素、ヘリウム、アルゴン、炭酸ガス等の不活性ガスの気流下で行うことが好ましい。

- 5 水溶液重合させる場合には、ラジカル重合開始剤を単量体水溶液中に予め溶解若しくは分散させておくことがより好ましい。ラジカル重合開始剤としては、具体的には、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過酸化水素、過酸化ベンゾイル、クメンヒドロパーオキシド、ジ-*tert*-ブチルパーオキシド等の過酸化物；上記
- 10 過酸化物と、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、チオ硫酸塩、ホルムアミジンスルフィン酸、アスコルビン酸等の還元剤とを組み合わせるレドックス開始剤；前記一般式(1)または一般式(2)で表されるアミノ基含有アゾ化合物のアクリル酸塩；上記アミノ基含有アゾ化合物の塩酸塩等のアゾ系重合開始剤；等が挙げられる。これらラジカル重合開始剤は、単
- 15 独で用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。尚、アミノ基含有アゾ化合物のアクリル酸塩をラジカル重合開始剤として用いる場合には、レドックス開始剤を併用することがより好ましい。

- 不飽和単量体に対するラジカル重合開始剤の使用量は、不飽和単量体およびラジカル重合開始剤の組み合わせ等にもよるが、不飽和単量体
- 20 0.0重量部に対して0.0005重量部～5重量部の範囲内が好ましく、0.005重量部～2.5重量部の範囲内がより好ましい。ラジカル重合開始剤の使用量が0.0005重量部未満の場合には、未反応の不飽和単量体が多くなり、従って、得られる吸水性樹脂中の残存単量体量が増加するので好ましくない。一方、ラジカル重合開始剤の使用量が5

重量部を超える場合には、得られる吸水性樹脂中の水可溶性成分量が増加するので好ましくない。

重合開始時の温度は、使用するラジカル重合開始剤の種類にもよるが、 $0^{\circ}\text{C}$ ～ $40^{\circ}\text{C}$ の範囲内がより好ましく、 $10^{\circ}\text{C}$ ～ $30^{\circ}\text{C}$ の範囲内がさらに好ましい。また、反応中の重合温度は、使用するラジカル重合開始剤の種類にもよるが、 $40^{\circ}\text{C}$ ～ $120^{\circ}\text{C}$ の範囲内がより好ましく、 $50^{\circ}\text{C}$ ～ $110^{\circ}\text{C}$ の範囲内がさらに好ましい。重合開始時の温度或いは反応中の重合温度が上記の範囲から外れると、得られる吸水性樹脂中の残存単量体量が増加する；発泡剤による発泡を制御することが困難となる；  
10 過度の自己架橋反応が進行して吸水性樹脂の吸水量が低下する；等の不都合を招来するおそれがある。

反応時間は、不飽和単量体や架橋剤、ラジカル重合開始剤の組み合わせ、或いは、反応温度等の反応条件に応じて設定すればよく、特に限定されるものではない。また、発泡剤を分散させてから、不飽和単量体の  
15 重合を開始するまでの時間は、特に限定されるものではないが、比較的短時間であるほうが好ましい。

水溶液重合させる場合には、単量体水溶液を攪拌してもよく、または、攪拌しなくてもよいが、反応中に少なくとも所定時間、単量体水溶液を静置状態とすることが、発泡剤による発泡を効率的に行う上で好まし  
20 い。そして、重合開始時から、重合率が10%以上となるまでの時間、より好ましくは30%以上となるまでの時間、さらに好ましくは50%以上となるまでの時間、特に好ましくは重合終了時までの時間、単量体水溶液を静置状態とすることにより、発泡剤による発泡をより一層効率的に行うことができる。尚、前記一般式(1)または一般式(2)で表

されるアミノ基含有アゾ化合物のアクリル酸塩を発泡剤として用いる場合には、重合開始時から重合終了時までの時間、つまり、重合を全て攪拌状態で行うこともできる。

上記の重合により、不飽和単量体の（共）重合体である気泡含有含水  
5 ゲルが生成する。つまり、不飽和単量体が（共）重合すると共に、架橋剤による架橋反応、並びに、発泡剤による発泡が進行して（共）重合体中に孔（空隙）が形成され、気泡含有含水ゲルとなる。

上記の気泡含有含水ゲルは、必要に応じて反応中或いは反応終了後に、所定の方法によって約0.1mm～約50mm程度の碎片に解砕する  
10 。次いで、より一層効率的に発泡させるために、該気泡含有含水ゲルを乾燥させる。尚、発泡剤による発泡を、反応時ではなく、乾燥時に行わせることもできる。

乾燥温度は、特に限定されるものではないが、より一層効率的に発泡させるために、例えば、100℃～300℃の範囲内、より好ましくは  
15 120℃～220℃の範囲内とすればよい。また、乾燥時間は、特に限定されるものではないが、10秒～3時間程度が好適である。尚、乾燥させる前に、気泡含有含水ゲルを中和してもよく、また、さらに解砕して細分化してもよい。

乾燥方法としては、加熱乾燥、熱風乾燥、減圧乾燥、赤外線乾燥、マ  
20 イクロ波乾燥、ドラムドライヤー乾燥、疎水性有機溶媒との共沸による脱水、高温の水蒸気を用いた高湿乾燥等、種々の方法を採用することができ、特に限定されるものではない。上記例示の乾燥方法のうち、熱風乾燥、およびマイクロ波乾燥がより好ましく、マイクロ波乾燥がさらに好ましい。気泡含有含水ゲルにマイクロ波を照射すると、気泡が数倍～

数十倍に膨張するので、吸水速度がより一層向上された吸水性樹脂を得ることができる。

気泡含有含水ゲルをマイクロ波乾燥する場合には、解砕された該気泡含有含水ゲルの厚みを、3 mm以上とすることが好ましく、5 mm以上  
5 とすることがより好ましく、10 mm以上とすることがさらに好ましい。また、気泡含有含水ゲルをマイクロ波乾燥する場合には、該気泡含有含水ゲルを上記の厚みを有するシート状に形成することが特に好ましい。

上記の重合により、つまり、上記の製造方法により、本発明にかかる吸水性樹脂が安価にかつ容易に得られる。上記の吸水性樹脂は、全体に  
10 わたって孔が均一に形成され、分子量が比較的大きく、平均孔径が10  $\mu\text{m}$  ~ 500  $\mu\text{m}$  の範囲内、より好ましくは20  $\mu\text{m}$  ~ 400  $\mu\text{m}$  の範囲内、さらに好ましくは30  $\mu\text{m}$  ~ 300  $\mu\text{m}$  の範囲内、最も好ましくは50  $\mu\text{m}$  ~ 200  $\mu\text{m}$  の範囲内である多孔質の架橋重合体である。尚、気泡含有含水ゲルをマイクロ波乾燥することにより得られるシート状  
15 の吸水性樹脂は、かさ比重が0.01 g/cm<sup>3</sup> ~ 0.5 g/cm<sup>3</sup> である。

上記の平均孔径は、電子顕微鏡によって、乾燥した吸水性樹脂の断面の画像分析を行うことにより求められる。つまり、画像分析を行うことにより吸水性樹脂の孔径の分布を表すヒストグラムを作成し、該ヒスト  
20 グラムから孔径の数平均を算出することにより、平均孔径が求められる。

吸水性樹脂は上記平均孔径を有する多孔質となっているので、無加圧下並びに加圧下において、該吸水性樹脂内部に水性液体が移行するのに必要な導液空間が十分に確保されている。従って、水性液体の通液性や拡散性に優れており、かつ、毛細管現象により、吸水速度や保水能等を

向上させることができる。また、吸水性樹脂は多孔質となっているので、該吸水性樹脂の形状が粒子状であっても、水性液体が粒子間を通過する際の通液性を維持することができ、いわゆるゲルブロックを生じることではない。平均孔径が $10\mu\text{m}$ よりも小さい場合には、水性液体の通液性や拡散性が劣るので好ましくない。また、平均孔径が $500\mu\text{m}$ よりも大きい場合には、吸水速度が劣るので好ましくない。

吸水性樹脂の形状や大きさ（粒子径）は、該吸水性樹脂の用途等に応じて適宜設定すればよく、特に限定されるものではない。吸水性樹脂は、例えば、シート状やブロック状等、種々の形状とすることができるが、該吸水性樹脂を衛生材料として用いる場合には、粉碎や分級等の工程を行って、その平均粒子径が $50\mu\text{m}\sim 1,000\mu\text{m}$ の範囲内、より好ましくは $150\mu\text{m}\sim 800\mu\text{m}$ の範囲内、さらに好ましくは $200\mu\text{m}\sim 600\mu\text{m}$ の範囲内である粒子状に調整すればよい。また、造粒操作を行って吸水性樹脂を粒子状に形成することもできる。

上記構成の吸水性樹脂は、表面架橋剤によって処理され、共有結合（二次架橋）が形成されることにより、その表面近傍の架橋密度がさらに高められていてもよい。上記の表面架橋剤は、吸水性樹脂が有するカルボキシル基と反応して共有結合を形成し得る官能基を複数有している化合物であればよく、特に限定されるものではない。吸水性樹脂を表面架橋剤を用いて処理することにより、該吸水性樹脂の通液性、吸水速度、加圧下の吸水量並びに通液性（後述する）がより一層向上する。

表面架橋剤としては、具体的には、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレング

- リコール、1, 3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、2-ブテン-1, 4-ジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 2-シクロヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレン-オキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール化合物；
- 10 エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリシドール等のエポキシ化合物；
- 15 エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンジイミン、ポリアミドポリアミン等の多価アミン化合物；エピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン、 $\alpha$ -メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物；上記多価アミン化合物と上記ハロエポキシ化合物との縮
- 20 合物；
- 2, 4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の多価イソシアネート化合物；1, 2-エチレンビスオキサゾリン等の多価オキサゾリン化合物； $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング

剤：

- 1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-エチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-メチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4, 6-ジメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、1, 3-ジオキソパン-2-オン等のアルキレンカーボネート化合物；等が挙げられるが、特に限定されるものではない。上記例示
- 10 の表面架橋剤のうち、多価アルコール化合物、エポキシ化合物、多価アミン化合物、多価アミン化合物とハロエポキシ化合物との縮合物、および、アルキレンカーボネート化合物がより好ましい。

これら表面架橋剤は、単独で用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。そして、二種類以上の表面架橋剤を併用する場合には、溶解度パラメータ（SP値）が互いに異なる第一表面架橋剤および第二表面架橋剤を組み合わせることにより、吸水特性がさらに一層優れた吸水性樹脂を得ることができる。尚、上記の溶解度パラメータとは、化合物の極性を表すファクターとして一般に用いられる値である。

15

上記の第一表面架橋剤は、吸水性樹脂が有するカルボキシル基と反応可能な、溶解度パラメータが $12.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上の化合物であり、例えばグリセリン等が該当する。上記の第二表面架橋剤は、吸水性樹脂が有するカルボキシル基と反応可能な、溶解度パラメータが $12.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 未満の化合物であり、例えばエチレングリコールジグリシジルエーテル等が該当する。

20



吸水性樹脂に対する表面架橋剤の使用量は、吸水性樹脂および表面架橋剤の組み合わせ等にもよるが、乾燥状態の吸水性樹脂 100 重量部に対して 0.01 重量部～5 重量部の範囲内、より好ましくは 0.05 重量部～3 重量部の範囲内とすればよい。上記の範囲内で表面架橋剤を用いることにより、尿や汗、経血等の体液（水性液体）に対する吸水特性をさらに一層向上させることができる。表面架橋剤の使用量が 0.01 重量部よりも少ない場合には、吸水性樹脂の表面近傍の架橋密度を殆ど高めることができない。また、表面架橋剤の使用量が 5 重量部よりも多い場合には、該表面架橋剤が過剰となり、不経済であると共に、架橋密度を適正な値に制御することが困難となるおそれがある。

吸水性樹脂を表面架橋剤を用いて処理する際の処理方法は、特に限定されるものではない。例えば、①吸水性樹脂と表面架橋剤とを無溶媒で混合する方法、②シクロヘキサンやペンタン等の疎水性溶媒に吸水性樹脂を分散させた後、表面架橋剤を混合する方法、③親水性溶媒に表面架橋剤を溶解若しくは分散させた後、該溶液若しくは分散液を吸水性樹脂に噴霧或いは滴下して混合する方法、等が挙げられる。これら処理方法のうち、③の方法がより好ましい。該親水性溶媒としては、水、または、水と水に可溶な有機溶媒との混合物が好適である。

上記の有機溶媒としては、具体的には、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*i*s*o*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*i*s*o*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール等の低級アルコール類；アセトン等のケトン類；ジオキサン、一価アルコールのエチレンオキシド（EO）付加物、テトラヒドロフラン等のエーテル類；*N,N*-ジメチルホルムアミド、 $\epsilon$ -カプロラク

タム等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類等が挙げられる。これら有機溶媒は、単独で用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。

吸水性樹脂並びに表面架橋剤に対する親水性溶媒の使用量は、吸水性  
5 樹脂や表面架橋剤、親水性溶媒の組み合わせ等にもよるが、吸水性樹脂  
100重量部に対して200重量部以下、より好ましくは0.01重量  
部～50重量部の範囲内、さらに好ましくは0.1重量部～50重量部  
の範囲内、特に好ましくは0.5重量部～20重量部の範囲内とすれば  
よい。

10 吸水性樹脂と表面架橋剤とを混合する際に用いられる混合装置は、両  
者を均一かつ確実に混合するために、大きな混合力を備えていることが  
好ましい。上記の混合装置としては、例えば、円筒型混合機、二重壁円  
錐型混合機、高速攪拌型混合機、V字型混合機、リボン型混合機、スク  
15 リュー型混合機、流動型炉ロータリーデスク型混合機、気流型混合機、  
双腕型ニーダー、内部混合機、粉碎型ニーダー、回転式混合機、スクリ  
ュー型押出機等が好適である。

吸水性樹脂を表面架橋剤を用いて処理する際の処理温度や処理時間は  
、吸水性樹脂および表面架橋剤の組み合わせや、所望する架橋密度等に  
20 応じて適宜設定すればよく、特に限定されるものではないが、例えば処  
理温度は、0℃～250℃の範囲内が好適である。

そして、吸水性樹脂を表面架橋剤を用いて処理する際には、必要に応  
じて混合助剤をさらに添加してもよい。該混合助剤としては、水に不溶  
な微粒子状の粉体、界面活性剤、有機酸、無機酸、ポリアミノ酸等が挙  
げられる。有機酸としては、例えば、クエン酸、乳酸、コハク酸等の飽

和カルボン酸等が挙げられる。無機酸としては、例えば、リン酸、硫酸、塩酸等が挙げられる。これら混合助剤は、単独で用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。混合助剤は、吸水性樹脂 100 重量部に対し 0.01 重量部～5 重量部の範囲内で使用すればよい。吸水性樹脂および表面架橋剤と、混合助剤との混合方法は、特に限定されるものではない。

共有結合が形成されることにより表面近傍の架橋密度が高められた吸水性樹脂、つまり、上記の処理が施された吸水性樹脂は、カチオン性化合物によって処理され、イオン結合（二次架橋）が形成されることにより、その表面近傍の架橋密度がさらに一層高められていてもよい。上記のカチオン性化合物は、吸水性樹脂が有するカルボキシル基（つまり、表面架橋剤と反応しなかったカルボキシル基）と反応してイオン結合を形成し得る化合物であればよく、特に限定されるものではない。吸水性樹脂をカチオン性化合物を用いて処理することにより、該吸水性樹脂の吸水速度、拡散性、保水能、ドライタッチ性、加圧下の吸水量等の吸水特性がさらに一層向上する。

カチオン性化合物としては、具体的には、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン等の低分子量の多価アミン化合物；ポリエチレンイミン、水溶性となるようにエピハロヒドリンによって変性された変性ポリエチレンイミン、ポリアミン、エチレンイミンのグラフトによって変性されたポリアミドアミン、プロトン化ポリアミドアミン、ポリエーテルアミン、ポリビニルアミン、ポリアルキルアミン、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピリジン、ポリビニルイミダゾリン

- 、ポリビニルテトラヒドロピリジン、ポリジアルキルアミノアルキルビニルエーテル、ポリジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート、ポリアリルアミン等のカチオン性高分子電解質、およびこれらの塩；亜鉛、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、鉄、ジルコニウム等の多価金属の水酸化物や塩化物、硫酸塩、炭酸塩等の多価金属化合物；
- 5    等が挙げられるが、特に限定されるものではない。これらカチオン性化合物は、単独で用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。上記例示のカチオン性化合物のうち、カチオン性高分子電解質およびこれらの塩がより好ましい。
- 10    吸水性樹脂に対するカチオン性化合物の使用量は、吸水性樹脂およびカチオン性化合物の組み合わせ等にもよるが、乾燥状態の吸水性樹脂100重量部に対して0.01重量部～5重量部の範囲内、より好ましくは0.1重量部～3重量部の範囲内とすればよい。上記の範囲内でカチオン性化合物を用いることにより、吸水速度、拡散性、保水能、ドライ
- 15    タッチ性、加圧下の吸水量等の吸水特性がさらに一層向上された吸水性樹脂が得られる。吸水性樹脂をカチオン性化合物を用いて処理する際の処理方法は、上記表面架橋剤を用いて処理する際の処理方法と同様である。吸水性樹脂をカチオン性化合物を用いて処理する際の処理温度や処理時間は、吸水性樹脂およびカチオン性化合物の組み合わせや、所望す
- 20    る架橋密度等に応じて適宜設定すればよく、特に限定されるものではないが、例えば処理温度は、室温が好適であり、必要に応じて50℃～100℃程度に加熱してもよい。

以上の製造方法により、吸水性樹脂を安価にかつ簡単に工業的に得ることができる。得られる吸水性樹脂は、10 $\mu$ m～500 $\mu$ mの範囲内

の平均孔径を有する多孔質となっている。該吸水性樹脂は、吸水開始から60分間後の加圧下の吸水量が25 g/g以上、より好ましくは30 g/g以上である。また、該吸水性樹脂は、水可溶性成分量が15重量%以下、より好ましくは1重量%~10重量%の範囲内である。さらに、  
5、該吸水性樹脂は、残存単量体量が500 ppm以下、より好ましくは300 ppm以下、さらに好ましくは100 ppm以下である。吸水性樹脂は、これら各種物性に優れており、かつ、物性相互のバランスが良好であるので、加圧下の通液性等の吸水特性に優れている。

上記の吸水性樹脂に、さらに、必要に応じて、消臭剤、香料、各種の  
10 無機粉末、発泡剤、顔料、染料、親水性短繊維、可塑剤、粘着剤、界面活性剤、肥料、酸化剤、還元剤、水、塩類等を添加し、これにより、吸水性樹脂に種々の機能を付与してもよい。

本発明にかかる吸水性樹脂組成物は、上記構成の吸水性樹脂、つまり、粉砕や分級等の工程によって、その平均粒子径が50  $\mu$ m~1,000  $\mu$ mの範囲内、より好ましくは150  $\mu$ m~800  $\mu$ mの範囲内、さらに好ましくは200  $\mu$ m~600  $\mu$ mの範囲内に調整された吸水性樹脂粒子と、微粒子状の無機粉末とを混合することにより得られる。該吸水性樹脂組成物は、アクリル酸塩系単量体を主成分として含む不飽和単量体からなる吸水性樹脂を含んでなることが好ましい。  
15

20 無機粉体としては、水性液体等に対して不活性な物質、例えば、各種の無機化合物の微粒子、粘土鉱物の微粒子等が挙げられる。該無機粉体は、水に対して適度な親和性を有し、かつ、水に不溶若しくは難溶であるものが好ましい。具体的には、例えば、二酸化珪素や酸化チタン等の金属酸化物、天然ゼオライトや合成ゼオライト等の珪酸(塩)、カオリ

ン、タルク、クレー、ベントナイト等が挙げられる。このうち、二酸化珪素および珪酸（塩）がより好ましく、コールターカウンター法により測定された平均粒子径が $200\mu\text{m}$ 以下の二酸化珪素および珪酸（塩）がさらに好ましい。

- 5 吸水性樹脂に対する無機粉体の使用量は、吸水性樹脂および無機粉体の組み合わせ等にもよるが、吸水性樹脂100重量部に対し0.001重量部～10重量部の範囲内、より好ましくは0.01重量部～5重量部の範囲内とすればよい。吸水性樹脂と無機粉体との混合方法は、特に限定されるものではなく、例えばドライブレンド法、湿式混合法等を採用  
10 用できるが、ドライブレンド法を採用するのが好ましい。

上記構成の吸水性樹脂組成物は、保水能が $20\text{g/g}$ 以上であり、吸水速度が120秒以下であり、加圧下の通液速度が200秒以下である。吸水性樹脂組成物は、例えば、パルプ等の繊維質材料と複合化する（組み合わせる）ことにより、吸収物品とされる。

- 15 吸収物品としては、例えば、紙オムツや生理用ナプキン、失禁パット、創傷保護材、創傷治療材等の衛生材料（体液吸収物品）；ベット用の尿等の吸収物品；建材や土壌用保水材、止水材、パッキング材、ゲル水囊等の土木建築用資材；ドリップ吸収材や鮮度保持材、保冷材等の食品用物品；油水分離材、結露防止材、凝固材などの各種産業用物品；植物  
20 や土壌等の保水材等の農園芸用物品；等が挙げられるが、特に限定されるものではない。尚、例えば紙オムツは、液不透過性の材料からなるバックシート（裏面材）、上記の吸水性樹脂組成物、および、液透過性の材料からなるトップシート（表面材）を、この順に積層して互いに固定すると共に、この積層物に、ギャザー（弾性部）やいわゆるテープファ

スナー等を取り付けることにより形成される。また、紙オムツには、幼児に排尿・排便の躰をする際に用いられる紙オムツ付きパンツも含まれる。

そして、吸水性樹脂組成物は、いわゆる高濃度条件、つまり、吸水性樹脂組成物および繊維質材料の合計量に対する吸水性樹脂組成物の割合が50重量%以上で使用される場合であっても、加圧下において、吸水性樹脂内部に水性液体が移行するのに必要な導液空間が十分に確保されている。従って、水性液体の加圧下の通液性や拡散性に優れており、ゲルブロックを生じることはなく、かつ、毛細管現象により、吸水速度や保水能等を向上させることができる。これにより、水性液体を複数回にわたって吸収することが要求される用途、例えば吸収物品が衛生材料である場合においても、該衛生材料の漏れを回避することができる。また、衛生材料の薄型化を図ることができる。

本発明のさらに他の目的、特徴、および優れた点は、以下に示す記載によって十分わかるであろう。また、本発明の利益は、添付図面を参照した次の説明で明白になるであろう。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明における吸水性樹脂が示す性能の一つである加圧下の吸水量の測定に用いる測定装置の概略の断面図である。

図2は、本発明における吸水性樹脂組成物が示す性能の一つである加圧下の通液速度の測定に用いる測定装置の概略の断面図である。

図3は、本発明における発泡剤の一つである2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ニアクリル酸塩の<sup>1</sup>H-NMRのチャー

トである。

図4は、上記2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ニアクリル酸塩の赤外吸収スペクトル(IR)のチャートである。

図5は、実施例11で得られた吸水性樹脂の粒子構造を示す図面代用写真である。

図6は、実施例14で得られた吸水性樹脂の断面構造を示す顕微鏡写真としての図面代用写真である。

図7は、比較例1で得られた吸水性樹脂の粒子構造を示す図面代用写真である。

10

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。尚、以下の説明においては、特に断りの無い限り、「部」は「重量部」を示し、「%

15 は「重量%」を示す。

吸水性樹脂または吸水性樹脂組成物の諸性能は、以下の方法で測定した。尚、該性能の測定には、粒子状の吸水性樹脂を用い、かつ、その粒度分布を、全体を100%として、850 $\mu$ m~500 $\mu$ mの範囲内の粒子が25%~35%、500 $\mu$ m~150 $\mu$ mの範囲内の粒子が65  
20 %~75%、150 $\mu$ m~10 $\mu$ mの範囲内の粒子が0%~10%となるように調整した。

また、前記一般式(1)で表されるアミノ基含有アゾ化合物のアクリル酸塩(発泡剤)としての2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ニアクリル酸塩の調製方法を以下に示す。



### (1) 吸水性樹脂の保水量

吸水性樹脂 0.2 g をティーバッグ式袋 (6 cm × 6 cm) に均一に入れ、開口部をヒートシールした後、0.9% 塩化ナトリウム水溶液 (生理食塩水) 中に浸漬した。60 分間後にティーバッグ式袋を引き上げ、  
5、遠心分離機を用いて 1,300 rpm で 3 分間水切りを行った後、該袋の重量  $W_{1.}$  (g) を測定した。また、同様の操作を吸水性樹脂を用いないで行い、そのときの重量  $W_{0.}$  (g) を測定した。そして、これら重量  $W_{1.}$ ・ $W_{0.}$  から、次式、

保水量 (g/g)

10 
$$= (\text{重量 } W_{1.}(\text{g}) - \text{重量 } W_{0.}(\text{g})) / \text{吸水性樹脂の重量}(\text{g})$$
  
に従って保水量 (g/g) を算出した。

### (2) 吸水性樹脂の残存単量体量

容量 200 ml のビーカーに脱イオン水 100 ml を入れた後、吸水性樹脂 1.0 g を攪拌しながら加えることにより、該脱イオン水を全て  
15 ゲル化させた。1 時間後、得られたゲルにリン酸水溶液 5 ml を添加することにより、ゲルを収縮させた。収縮したゲルを攪拌しながら濾紙で濾過し、濾液、つまり、収縮によって生じた水を、高速液体クロマトグラフィーを用いて分析した。

一方、濃度が既知の単量体水溶液を標準液として、同様に分析し、検  
20 量線を得た。そして、この検量線を外部標準に設定し、濾液の希釈倍率を考慮して、吸水性樹脂の残存単量体量 (ppm) を求めた。尚、この残存単量体量は、吸水性樹脂の固形分に対する換算値である。

### (3) 吸水性樹脂の水可溶性成分量

吸水性樹脂 0.5 g を 1,000 ml の脱イオン水中に分散させ、1

6時間攪拌した後、濾紙で濾過した。そして、得られた濾液をコロイド  
滴定することにより、水可溶性成分量(%)を求めた。

#### (4) 吸水性樹脂の拡散速度(拡散性)

まず、水に各種試薬を溶解させることにより、600 ppm~700  
5 ppmのナトリウムカチオン、65 ppm~75 ppmのカルシウムカ  
チオン、55 ppm~65 ppmのマグネシウムカチオン、1,100  
ppm~1,200 ppmのカリウムカチオン、240 ppm~280  
ppmのリン、450 ppm~500 ppmの硫黄、1,100 ppm  
~1,300 ppmの塩素、および、1,300 ppm~1,400 p  
10 pmの硫酸根を含有する水溶液を調製し、人工尿とした。

次に、内径58 mm、深さ12 mmのシャーレ内に吸水性樹脂1.0  
gを均一に撒布した。その後、該シャーレの中央部に、温度25℃に設  
定された上記の人工尿20 gを一度にかつ静かに注いだ。そして、人工  
尿を注いだ時点から、該人工尿が吸水性樹脂に全て吸収されたことを目  
15 視により確認した時点までの時間を測定し、この時間を拡散速度(秒)  
とした。

#### (5) 吸水性樹脂のドライタッチ性

上記拡散速度を測定した後の吸水性樹脂、即ち、人工尿を吸収して膨  
潤した吸水性樹脂の上に、予め重量を測定した直径55 mmの濾紙20  
20 枚を積層し、該濾紙の上に、500 gの重り(荷重)を載置して1分間  
放置した。放置後、濾紙の重量(g)を測定し、重量の増加分(g)を  
求めることによりドライタッチ性を評価した。つまり、膨潤した吸水性  
樹脂から濾紙への人工尿の移動量が少ないほど、濾紙の重量の増加分が  
少なくなる。そして、重量の増加分が少ないほど、膨潤した吸水性樹脂

に対する触感がドライとなる。即ち、ドライタッチ性が良好であると評価できる。

#### (6) 吸水性樹脂の加圧下の吸水量

5 先ず、加圧下の吸水量の測定に用いる測定装置について、図1を参照しながら、以下に簡単に説明する。

図1に示すように、測定装置は、天秤1と、この天秤1上に載置された所定容量の容器2と、外気吸入パイプ3と、シリコーン樹脂からなる導管4と、ガラスフィルタ6と、このガラスフィルタ6上に載置された測定部5とからなっている。上記の容器2は、その頂部に開口部2aを、その側面部に開口部2bをそれぞれ有しており、開口部2aに外気吸入パイプ3が嵌入される一方、開口部2bに導管4が取り付けられている。また、容器2には、所定量の人工尿12が入っている。外気吸入パイプ3の下端部は、人工尿12中に没している。外気吸入パイプ3は、容器2内の圧力をほぼ大気圧に保つために設けられている。上記のガラスフィルタ6は、直径55mmに形成されている。そして、容器2およびガラスフィルタ6は、導管4によって互いに連通している。また、ガラスフィルタ6は、容器2に対する位置および高さが固定されている。

上記の測定部5は、濾紙7と、支持円筒9と、この支持円筒9の底部に貼着された金網10と、重り11とを有している。そして、測定部5は、ガラスフィルタ6上に、濾紙7、支持円筒9（つまり金網10）がこの順に載置されると共に、支持円筒9内部、即ち、金網10上に重り11が載置されてなっている。金網10は、ステンレスからなり、400メッシュ（目の大きさ38 $\mu$ m）に形成されている。そして、測定時には、金網10上に、所定量および所定粒子径の吸水性樹脂15が均一

に撒布されるようになっている。また、金網 10 の上面、つまり、金網 10 と吸水性樹脂 15 との接触面の高さは、外気吸入パイプ 3 の下端面 3 a の高さと同しくなるように設定されている。重り 11 は、金網 10 、即ち、吸水性樹脂 15 に対して、 $50 \text{ g/cm}^2$  の荷重を均一に加えることができるように、その重量が調整されている。

上記構成の測定装置を用いて加圧下の吸水量を測定した。測定方法について以下に説明する。

まず、容器 2 に所定量の人工尿 12 を入れる；容器 2 に外気吸入パイプ 3 を嵌入する；等の所定の準備動作を行った。次に、ガラスフィルタ 10 6 上に濾紙 7 を載置した。また、この載置動作に並行して、支持円筒 9 内部、即ち、金網 10 上に、吸水性樹脂 0.9 g を均一に撒布し、この吸水性樹脂 15 上に重り 11 を載置した。

次いで、濾紙 7 上に、金網 10 、つまり、吸水性樹脂 15 および重り 11 を載置した上記支持円筒 9 を、その中心部がガラスフィルター 6 の 15 中心部に一致するように載置した。

そして、濾紙 7 上に支持円筒 9 を載置した時点から、60 分間にわたって経時的に該吸水性樹脂 15 が吸収した人工尿 12 の重量  $W_1$  (g) を、天秤 1 を用いて測定した。また、同様の操作を吸水性樹脂 15 を用いないで行い、そのときの重量、つまり、吸水性樹脂 15 以外の例えば 20 濾紙 7 等が吸収した人工尿 12 の重量を、天秤 1 を用いて測定し、ブランク重量  $W_2$  (g) とした。そして、これら重量  $W_1$ ・ $W_2$  から、次式、  
加圧下の吸水量 (g/g)

$$= (\text{重量 } W_1(\text{g}) - \text{重量 } W_2(\text{g})) / \text{吸水性樹脂の重量(g)}$$

に従って加圧下の吸水量 (g/g) を算出した。

### (7) 吸水性樹脂組成物の保水能

吸水性樹脂組成物 0.2 g をティーバッグ式袋 (6 cm × 6 cm) に均一に入れ、開口部をヒートシールした後、0.9% 塩化ナトリウム水溶液 (生理食塩水) 中に浸漬した。60 分間後にティーバッグ式袋を引き上げ、遠心分離機を用いて 250 G で 3 分間水切りを行った後、該袋の重量  $W_{1s}$  (g) を測定した。また、同様の操作を吸水性樹脂組成物を用いないで行い、そのときの重量  $W_{0s}$  (g) を測定した。そして、これら重量  $W_{1s}$ ・ $W_{0s}$  から、次式、

保水能 (g/g)

10 
$$= (\text{重量 } W_{1s}(\text{g}) - \text{重量 } W_{0s}(\text{g})) / \text{吸水性樹脂組成物の重量 (g)}$$
 に従って保水能 (g/g) を算出した。

### (8) 吸水性樹脂組成物の吸水速度

内径 50 mm、高さ 70 mm の有底円筒状のポリプロピレン製カップに、吸水性樹脂組成物 1.0 g を入れた。次に、該カップに生理食塩水 15 2.8 g を注いだ。そして、生理食塩水を注いだ時点から、該生理食塩水が吸水性樹脂組成物に全て吸収されて見えなくなる状態になるまでの時間を測定した。該測定を 3 回繰り返し、これらの平均値を吸水速度 (秒) とした。

### (9) 吸水性樹脂組成物の加圧下の通液速度 (通液性)

20 先ず、加圧下の通液速度の測定に用いる測定装置について、図 2 を参照しながら、以下に簡単に説明する。

図 2 に示すように、測定装置は、ガラスカラム 20 と、加圧棒 21 と、重り 22 とからなっている。ガラスカラム 20 は、内径 1 インチ、高さ 400 mm の円筒状に形成されている。該ガラスカラム 20 の下部に

は、開閉自在のコック 25 が設けられている。また、ガラスカラム 20 の内部には、吸水性樹脂組成物 30 を充填することができるように、ガラスフィルター 27 が挿入されている。ガラスフィルター 27 の目の粗さは、# G 2 である。さらに、ガラスカラム 20 には、標準線 L・M が  
5 記されている。標準線 L は、ガラスフィルター 27 の上面からの高さが 150 mm のところに記されており、標準線 M は、ガラスフィルター 27 の上面からの高さが 100 mm のところに記されている。そして、ガラスカラム 20 内には、所定量の生理食塩水 29 が入っている。尚、ガラスカラム 20 として、バイオカラム CF-30 K (商品名: 株式会社  
10 井内盛栄堂製・カタログコード 22-635-07) を用いた。

加圧棒 21 の上端部には、重り 22 を載置可能な載置板 23 が固着されている。載置板 23 は、ガラスカラム 20 の内径よりも若干小さい直径を有する円板状に形成されている。上記の加圧棒 21 は、載置板 23 が生理食塩水 29 に没しない程度の長さ形成されている。

15 また、加圧棒 21 の下端部には、加圧板 24 が固着されている。加圧板 24 は、直径約 1 インチ、厚さ 10 mm の円板状に形成されると共に、上面から下面に貫通する孔 24 a … が 64 個形成されている。上記の孔 24 a … は、直径 1 mm であり、約 2 mm の間隔を置いて設けられている。従って、生理食塩水 29 は、孔 24 a … を通じて、加圧板 24 の  
20 上面側から下面側に流れることができるようになっている。

上記の加圧棒 21、つまり、加圧板 24 は、ガラスカラム 20 内を上方向に移動可能となっている。また、加圧板 24 の下面には、ガラスフィルター 26 が取り付けられている。ガラスフィルター 26 の目の粗さは、# G 0 である。

重り 2 2 は、膨潤した吸水性樹脂組成物 3 0 に対して、 $24.5 \text{ g/cm}^2$  の荷重を均一に加えることができるように、その重量が調整されている。

上記構成の測定装置を用いて加圧下の通液速度を測定した。測定方法  
5 について以下に説明する。

先ず、コック 2 5 を閉め、ガラスカラム 2 0 内にガラスフィルター 2 7 を挿入した後、該ガラスカラム 2 0 内に吸水性樹脂組成物 0.5 g を充填した。次に、ガラスカラム 2 0 に、吸水性樹脂組成物 3 0 が吸収しきれない量（つまり、過剰）の生理食塩水 2 9 を入れて、吸水性樹脂組  
10 成物 3 0 を膨潤させた。

約 1 時間後、吸水性樹脂組成物 3 0 が十分に沈降して、その膨潤が平衡状態となったところで、ガラスカラム 2 0 内に加圧棒 2 1 を挿入した。つまり、膨潤した吸水性樹脂組成物 3 0 とガラスフィルター 2 6 との間に空気が溜まらないように抜きながら、吸水性樹脂組成物 3 0 上に加  
15 圧板 2 4 を載置した。次いで、載置板 2 3 上に重り 2 2 を載置して吸水性樹脂組成物 3 0 を加圧した。

続いて、生理食塩水 2 9 を注ぎ足し、ガラスフィルター 2 7 の上面（吸水性樹脂組成物 3 0 の最下部）から液面までの高さ（液深）H が 2 0 mm となるように調節した。

20 その後、コック 2 5 を開いて生理食塩水 2 9 を流し出し、生理食塩水 2 9 の液面が、標準線 L を通過した時点から、標準線 M を通過した時点までの時間を測定した。尚、標準線 L を通過した時点から、標準線 M を通過した時点までに流れ出す生理食塩水 2 9 の量は、約 25 ml（実測値）である。

上記の測定を3回繰り返し、これらの平均値を加圧下の通液速度（秒）とした。尚、同様の測定を吸水性樹脂組成物30を用いないで行った場合には、該通液速度は10秒であった。

(10) 2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二アクリル酸塩の調製方法

#### 5 リル酸塩の調製方法

発泡剤前駆体としての2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩の10%水溶液36部を温度20℃に保ち、1, 200rpmで攪拌しながら、アクリル酸塩であるアクリル酸ナトリウム37%水溶液6.7部を添加した。添加してから数秒後に水溶液は白濁し  
10、平均粒子径10μmの白色の微粒子状固体が生成した。微粒子状固体は水溶液中に均一に分散していた。

上記の水溶液を濾過することにより、該微粒子状固体約2.2部を単離し、次いで、水洗し精製した。得られた微粒子状固体の紫外吸収スペクトル(UV)を測定したところ、365nmにアゾ基特有の吸収が認められた。また、該微粒子状固体の元素分析を行うと共に、<sup>1</sup>H-NMR  
15 (核磁気共鳴)、および赤外吸収スペクトル(IR)を測定した。上記の<sup>1</sup>H-NMRの測定には、溶媒として重水を用いた。

その結果、上記の微粒子状固体が前記一般式(1)で表されるアミノ基含有アゾ化合物のアクリル酸塩(発泡剤)としての2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二アクリル酸塩であることを確認  
20 した。<sup>1</sup>H-NMRのチャートを図3に示した。IRのチャートを図4に示した。

#### 〔実施例1〕

先ず、不飽和単量体としてのアクリル酸38.6部およびアクリル酸



## 4 7

ナトリウム 37%水溶液 409部、架橋剤としてのトリメチロールプロパントリアクリレート 0.48部、および、脱イオン水 53部を混合することにより、単量体水溶液を調製した。つまり、該単量体水溶液は、中和率が75モル%のアクリル酸塩系単量体 38%水溶液である。

- 5 上記の単量体水溶液を温度 25℃に保ちながら、液中に窒素ガスを吹き込む（バブリング）ことにより、溶存酸素を追い出した。次いで、攪拌しながら、単量体水溶液に、発泡剤前駆体としての 2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）二塩酸塩の 10%水溶液 4.3部を添加した。その後、該水溶液を窒素気流下、温度 25℃で攪拌した。
- 10 攪拌を開始してから約 7 分後に水溶液は白濁し、平均粒子径 9  $\mu\text{m}$  の白色の微粒子状固体が生成した。該微粒子状固体は発泡剤としての 2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）二アクリル酸塩であった。そして、攪拌を開始してから 10 分後に、単量体水溶液の固形分、つまり、アクリル酸塩系単量体に対する 2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）二アクリル酸塩の生成量が 0.29%となった。
- 15 2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）二アクリル酸塩は単量体水溶液中に均一に分散していた。

- この時点（攪拌を開始してから 10 分後）で、単量体水溶液を攪拌しながら、レドックス開始剤（ラジカル重合開始剤）としての過硫酸ナトリウム 10%水溶液 2.6部と、L-アスコルビン酸 1%水溶液 1部と
- 20 を添加した。そして、十分に攪拌した後、該単量体水溶液を静置した。

過硫酸ナトリウム水溶液を添加してから約 10 分後に、単量体水溶液の温度は約 89℃に達した。その後、温度を 70℃～80℃に維持しながら、さらに 10 分間、単量体水溶液を静置してアクリル酸塩系単量体

を重合させた。これにより、多孔質の架橋重合体である気泡含有含水ゲルを得た。

得られた気泡含有含水ゲルを取り出し、約20mm～1mmの大きさに細分した後、熱風乾燥機を用いて150℃で熱風乾燥した。次いで、  
5 乾燥物をロールミルを用いて粉砕し、さらにJIS規格の標準篩(850μm)で分級することにより、本発明にかかる吸水性樹脂を得た。

上記の吸水性樹脂が多孔質であることを電子顕微鏡写真で確認した。該吸水性樹脂の平均孔径は60μmであった。また、吸水性樹脂の諸性能を上記の方法により測定した結果、保水量は29g/g、残存単量体  
10 量は200ppm、水可溶性成分量は9%、拡散速度は33秒、ドライタッチ性は4.3g、加圧下の吸水量は11g/gであった。上記の結果を表1に示す。

#### (実施例2)

まず、アクリル酸38.6部、アクリル酸ナトリウム37%水溶液4  
15 0.9部、架橋剤としてのポリエチレングリコールジアクリレート1.08部、および、脱イオン水53部を混合することにより、単量体水溶液を調製した。つまり、該単量体水溶液は、中和率が75モル%のアクリル酸塩系単量体38%水溶液である。

上記の単量体水溶液を温度25℃に保ちながら、液中に窒素ガスを吹き込むことにより、溶存酸素を追い出した。次いで、攪拌しながら、単  
20 量体水溶液に、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩の10%水溶液4.3部を添加した。その後、該水溶液を窒素気流下、温度25℃で攪拌した。

攪拌を開始してから約7分後に水溶液は白濁し、平均粒子径9μmの

白色微粒子状の2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ニアクリル酸塩が生成した。そして、攪拌を開始してから10分後に、アクリル酸塩系単量体に対する2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ニアクリル酸塩の生成量が0.29%となった。2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ニアクリル酸塩は単量体水溶液中に均一に分散していた。

この時点で、単量体水溶液を攪拌しながら、過硫酸ナトリウム10%水溶液2.6部と、L-アスコルビン酸1%水溶液1部とを添加した。添加後、単量体水溶液を攪拌し続けた。

10 過硫酸ナトリウム水溶液を添加してから約10分後に、単量体水溶液の温度は約79℃に達した。その後、温度を70℃～80℃に維持しながら、さらに10分間、単量体水溶液を攪拌してアクリル酸塩系単量体を重合させた。これにより、気泡含有含水ゲルを得た。

得られた気泡含有含水ゲルを取り出し、実施例1の操作と同様の操作  
15 を行うことにより、吸水性樹脂を得た。上記吸水性樹脂の平均孔径は70μmであった。また、吸水性樹脂の諸性能を上記の方法により測定した結果、保水量は33g/g、残存単量体量は170ppm、水可溶性成分量は6%、拡散速度は30秒、ドライタッチ性は3.9g、加圧下の吸水量は12g/gであった。上記の結果を表1に示す。

#### 20 【実施例3】

先ず、実施例2と同様にして、単量体水溶液を調製した。上記の単量体水溶液を温度25℃に保ちながら、液中に窒素ガスを吹き込むことにより、溶存酸素を追い出した。次いで、攪拌しながら、単量体水溶液に、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩の1

0%水溶液21部を添加した。その後、該水溶液を窒素気流下、温度25℃で攪拌した。

攪拌を開始してから約1分後に水溶液は白濁し、平均粒子径10 $\mu$ mの白色微粒子状の2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ニアクリル酸塩が生成した。そして、攪拌を開始してから5分後に、アクリル酸塩系単量体に対する2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ニアクリル酸塩の生成量が1.4%となった。2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ニアクリル酸塩は単量体水溶液中に均一に分散していた。

10 この時点で、単量体水溶液を攪拌しながら、過硫酸ナトリウム10%水溶液2.6部と、L-アスコルビン酸1%水溶液1部とを添加した。添加後、単量体水溶液を攪拌し続けた。

過硫酸ナトリウム水溶液を添加してから約7分後に、単量体水溶液の温度は約82℃に達した。その後、温度を70℃～80℃に維持しながら、さらに10分間、単量体水溶液を攪拌してアクリル酸塩系単量体を重合させた。これにより、気泡含有含水ゲルを得た。

得られた気泡含有含水ゲルを取り出し、実施例1の操作と同様の操作を行うことにより、吸水性樹脂を得た。上記吸水性樹脂の平均孔径は70 $\mu$ mであった。また、吸水性樹脂の諸性能を上記の方法により測定した結果、保水量は27g/g、残存単量体量は120ppm、水可溶性成分量は5%、拡散速度は37秒、ドライタッチ性は4.1g、加圧下の吸水量は11g/gであった。上記の結果を表1に示す。

#### 〔実施例4〕

先ず、アクリル酸18部、アクリル酸ナトリウム37%水溶液190

部、架橋剤としてのN, N' -メチレンビスアクリルアミド0.154部、および、脱イオン水21部を混合することにより、単量体水溶液を調製した。つまり、該単量体水溶液は、中和率が75モル%のアクリル酸塩系単量体38%水溶液である。

- 5 上記の単量体水溶液を温度25℃に保ちながら、液中に窒素ガスを吹き込むことにより、溶存酸素を追い出した。次いで、攪拌しながら、単量体水溶液に、前記調製方法によって調製した粉末状の2, 2' -アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二アクリル酸塩1.34部を添加した。その後、該水溶液を窒素気流下、温度25℃で攪拌した。2,
- 10 2' -アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二アクリル酸塩は単量体水溶液中に均一に分散していた。

次いで、単量体水溶液を攪拌しながら、過硫酸ナトリウム10%水溶液1.2部と、L-アスコルビン酸1%水溶液0.5部とを添加した。添加後、単量体水溶液を攪拌し続けた。

- 15 過硫酸ナトリウム水溶液を添加してから約13分後に、単量体水溶液の温度は約92℃に達した。その後、温度を60℃~80℃に維持しながら、さらに1時間、単量体水溶液を攪拌してアクリル酸塩系単量体を重合させた。これにより、気泡含有含水ゲルを得た。

- 得られた気泡含有含水ゲルを取り出し、実施例1の操作と同様の操作
- 20 を行うことにより、吸水性樹脂を得た。上記吸水性樹脂の平均孔径は65μmであった。また、吸水性樹脂の諸性能を上記の方法により測定した結果、保水量は27g/g、残存単量体量は220ppm、水可溶性成分量は9%、拡散速度は25秒、ドライタッチ性は4.3g、加圧下の吸水量は9g/gであった。上記の結果を表1に示す。

## 〔実施例 5〕

5 先ず、アクリル酸 21.6 部、アクリル酸ナトリウム 37% 水溶液 17.8 部、N, N'-メチレンビスアクリルアミド 0.046 部、水溶性高分子（分散安定剤）としてのヒドロキシルエチルセルロース 0.18 部、および、脱イオン水 50 部を混合することにより、単量体水溶液を調製した。つまり、該単量体水溶液は、中和率が 70 モル% のアクリル酸塩系単量体 38% 水溶液である。

10 上記の単量体水溶液を温度 25℃ に保ちながら、液中に窒素ガスを吹き込む（バブリング）ことにより、溶存酸素を追い出した。次いで、攪拌しながら、単量体水溶液に、界面活性剤（分散安定剤）としてのポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート 0.18 部と、発泡剤としての重質炭酸カルシウム 2.63 部とを添加した。炭酸カルシウムの平均粒子径は 3 μm であり、単量体水溶液中に均一に分散していた。

15 その後、該水溶液を窒素気流下、温度 25℃ で攪拌しながら、過硫酸ナトリウム 10% 水溶液 1.2 部と、L-アスコルビン酸 1% 水溶液 0.5 部とを添加した。そして、十分に攪拌した後、該単量体水溶液を静置した。

20 過硫酸ナトリウム水溶液を添加してから約 10 分後に、単量体水溶液の温度は約 99℃ に達した。その後、温度を 60℃ ～ 80℃ に維持しながら、さらに 10 分間、単量体水溶液を静置してアクリル酸塩系単量体を重合させた。これにより、気泡含有含水ゲルを得た。

得られた気泡含有含水ゲルを取り出し、実施例 1 の操作と同様の操作を行うことにより、吸水性樹脂を得た。上記吸水性樹脂の平均孔径は 250 μm であった。また、吸水性樹脂の諸性能を上記の方法により測定

した結果、保水量は45 g/g、残存単量体量は520 ppm、水可溶性成分量は13%、拡散速度は24秒、ドライタッチ性は4.5 g、加圧下の吸水量は8 g/gであった。上記の結果を表1に示す。

〔比較例1〕

- 5 先ず、実施例1と同様にして、単量体水溶液を調製した。上記の単量体水溶液を温度25℃に保ちながら、液中に窒素ガスを吹き込むことにより、溶存酸素を追い出した。次いで、攪拌しながら、単量体水溶液に、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩の10%水溶液4.3部を添加して溶解させた。その後、直ちに、単量体水溶液を攪拌しながら、過硫酸ナトリウム10%水溶液2.6部と、L-アスコルビン酸1%水溶液1部とを添加した。添加後、単量体水溶液を攪拌し、次いで、重合が開始した時点で、該単量体水溶液を静置した。つまり、本発明にかかる発泡剤を生成させることなく、アクリル酸塩系単量体を重合させた。
- 10 過硫酸ナトリウム水溶液を添加してから約10分後に、単量体水溶液の温度は約95℃に達した。その後、温度を70℃～85℃に維持しながら、さらに10分間、単量体水溶液を攪拌してアクリル酸塩系単量体を重合させた。これにより、実質的に気泡を有しない含水ゲルを得た。尚、該含水ゲルは、2mm～4mm程度の大きさの気泡を僅かに有して
- 20 いた。

得られた含水ゲルを取り出し、実施例1の操作と同様の操作を行うことにより、比較用の吸水性樹脂を得た。上記比較用の吸水性樹脂は、孔を有していなかった。また、比較用の吸水性樹脂の諸性能を上記の方法により測定した結果、保水量は29 g/g、残存単量体量は540 ppm

m、水可溶性成分量は14%、拡散速度は63秒、ドライタッチ性は6  
1g、加圧下の吸水量は7g/gであった。従って、上記比較用の吸  
水性樹脂は、拡散速度およびドライタッチ性が劣っていた。上記の結果  
を表1に示す。また、粒子径が300 $\mu$ m~600 $\mu$ mの範囲内である  
5 比較用の吸水性樹脂の粒子構造を示す電子顕微鏡写真を図7に示す。

(比較例2)

まず、アクリル酸21.6部、アクリル酸ナトリウム37%水溶液1  
7.8部、N,N'-メチレンビスアクリルアミド0.046部、および  
、脱イオン水50部を混合することにより、単量体水溶液を調製した。  
10 上記の単量体水溶液を温度25℃に保ちながら、液中に窒素ガスを吹き  
込むことにより、溶存酸素を追い出した。次いで、攪拌しながら、単量  
体水溶液に、発泡剤である炭酸ナトリウム2.63部を添加した。

すると、炭酸ガスが発生し始めたので、直ちに、単量体水溶液を攪拌  
しながら、過硫酸ナトリウム10%水溶液1.2部と、L-アスコルビ  
15 ン酸1%水溶液0.5部とを添加した。添加後、単量体水溶液を攪拌し  
続けた。尚、炭酸カルシウムは単量体水溶液中に分散していなかった。

過硫酸ナトリウム水溶液を添加してから約10分後に、単量体水溶液  
の温度は約97℃に達した。その後、温度を60℃~80℃に維持しな  
がら、さらに10分間、単量体水溶液を攪拌してアクリル酸塩系単量体  
20 を重合させた。これにより、気泡含有含水ゲルを得た。

得られた気泡含有含水ゲルを取り出し、実施例1の操作と同様の操作  
を行うことにより、比較用の吸水性樹脂を得た。上記比較用の吸水性樹  
脂の平均孔径は約600 $\mu$ mであった。また、比較用の吸水性樹脂の諸  
性能を上記の方法により測定した結果、保水量は40g/g、残存単量



体量は3, 400 ppm、水可溶性成分量は17%、拡散速度は47秒、ドライタッチ性は6.5g、加圧下の吸水量は7g/gであった。従って、上記比較用の吸水性樹脂は、残存単量体量および水可溶性成分量が多く、かつ、拡散速度およびドライタッチ性が劣っていた。上記の結果

5 果を表1に示す。

#### 〔実施例6〕

実施例1にて得られた吸水性樹脂に対して、二次架橋処理を施した。先ず、表面架橋剤としてのエチレングリコールジグリシジルエーテル0.05部およびグリセリン0.75部と、混合助剤としての乳酸0.5  
10 部と、親水性溶媒としての水3部およびイソプロピルアルコール0.75部とを混合することにより、混合液を調製した。

次に、実施例1にて得られた吸水性樹脂100部と、上記の混合液とを混合し、得られた混合物を195℃で20分間、加熱処理した。これにより、表面近傍に共有結合が形成され、架橋密度が高められた吸水性  
15 樹脂、つまり、二次架橋処理が施された吸水性樹脂を得た。上記吸水性樹脂の平均孔径は60μmであった。また、吸水性樹脂の諸性能を上記の方法により測定した結果、保水量は27g/g、残存単量体量は180 ppm、水可溶性成分量は9%、拡散速度は28秒、ドライタッチ性は3.4g、加圧下の吸水量は30g/gであった。上記の結果を表1  
20 に示す。

#### 〔実施例7〕

実施例2にて得られた吸水性樹脂に対して、二次架橋処理を施した。先ず、グリセリン1部、水3部、およびイソプロピルアルコール1.75部を混合することにより、混合液を調製した。

次に、実施例 2 にて得られた吸水性樹脂 100 部と、上記の混合液とを混合し、得られた混合物を 195℃で 25 分間、加熱処理した。これにより、表面近傍に共有結合が形成され、架橋密度が高められた吸水性樹脂、つまり、二次架橋処理が施された吸水性樹脂を得た。上記吸水性樹脂の平均孔径は 70  $\mu\text{m}$  であった。また、吸水性樹脂の諸性能を上記の方法により測定した結果、保水量は 30 g/g、残存単量体量は 160 ppm、水可溶性成分量は 6%、拡散速度は 30 秒、ドライタッチ性は 2.9 g、加圧下の吸水量は 31 g/g であった。上記の結果を表 1 に示す。

10      (実施例 8)

実施例 3 にて得られた吸水性樹脂に対して、二次架橋処理を施した。先ず、エチレングリコールジグリシジルエーテル 0.05 部、グリセリン 0.75 部、混合助剤としてのポリアスパラギン酸 0.5 部、水 3 部、および、イソプロピルアルコール 5 部を混合することにより、混合液を調製した。

次に、実施例 3 にて得られた吸水性樹脂 100 部と、上記の混合液とを混合し、得られた混合物を 195℃で 15 分間、加熱処理した。これにより、表面近傍に共有結合が形成され、架橋密度が高められた吸水性樹脂、つまり、二次架橋処理が施された吸水性樹脂を得た。上記吸水性樹脂の平均孔径は 70  $\mu\text{m}$  であった。また、吸水性樹脂の諸性能を上記の方法により測定した結果、保水量は 26 g/g、残存単量体量は 120 ppm、水可溶性成分量は 5%、拡散速度は 35 秒、ドライタッチ性は 3.3 g、加圧下の吸水量は 29 g/g であった。上記の結果を表 1 に示す。

## 〔実施例 9〕

実施例 6 にて得られた吸水性樹脂に対して、架橋処理をさらに施した。即ち、実施例 6 にて得られた吸水性樹脂 100 部と、重量平均分子量が 7 万のポリエチレンイミンの 30% 水溶液 5 部とを混合し、得られた  
5 混合物を加熱処理した。これにより、表面近傍にイオン結合が形成され、架橋密度がさらに高められた吸水性樹脂を得た。得られた吸水性樹脂の諸性能は、処理前の吸水性樹脂の諸性能よりもより一層向上した。

また、実施例 7 および実施例 8 にて得られた吸水性樹脂に対して、上記の処理と同様の処理を施した。得られた吸水性樹脂の諸性能は、処理  
10 前の吸水性樹脂の諸性能よりもより一層向上した。

## 〔比較例 3〕

比較例 2 にて得られた比較用の吸水性樹脂に対して、二次架橋処理を施した。先ず、エチレングリコールジグリシジルエーテル 0.05 部、グリセリン 0.75 部、乳酸 0.5 部、水 3 部、および、イソプロピル  
15 アルコール 0.75 部を混合することにより、混合液を調製した。

次に、比較例 2 にて得られた比較用の吸水性樹脂 100 部と、上記の混合液とを混合し、得られた混合物を 195℃ で 20 分間、加熱処理した。これにより、表面近傍に共有結合が形成され、架橋密度が高められた比較用の吸水性樹脂、つまり、二次架橋処理が施された比較用の吸水性樹脂を得た。上記比較用の吸水性樹脂の平均孔径は約 600 μm であ  
20 った。また、比較用の吸水性樹脂の諸性能を上記の方法により測定した結果、保水量は 35 g/g、残存単量体量は 3,400 ppm、水可溶性成分量は 17%、拡散速度は 40 秒、ドライタッチ性は 5.5 g、加圧下の吸水量は 23 g/g であった。従って、上記比較用の吸水性樹脂

は、残存単量体量および水可溶性成分量が多く、かつ、拡散速度およびドライタッチ性が劣っていた。上記の結果を表1に示す。

表 1

5			保水量 (g/g)	残存 単量 体量 (ppm)	水可溶性 成分量 (%)	拡散速度 (秒)	ドライ タッチ性 (g)	加圧下の 吸水量 (g/g)	平均孔径 ( $\mu$ m)
10	実 施 例	1	29	200	9	33	4.3	11	60
		2	33	170	6	30	3.9	12	70
		3	27	120	5	37	4.1	11	70
		4	27	220	9	25	4.3	9	65
		5	45	520	18	24	4.5	8	250
		6	27	180	9	28	3.4	30	60
		7	30	160	6	30	2.9	31	70
		8	26	120	5	35	3.3	29	70
15	比 較 例	1	29	540	14	63	6.1	7	—
		2	40	3400	17	47	6.5	7	600
		3	35	3400	17	40	5.5	23	600

## 20 【実施例10】

アクリル酸ナトリウム37%水溶液166部を温度25℃に保ちながら、液中に窒素ガスを吹き込むことにより、溶存酸素を追い出した。次いで、攪拌しながら、上記の水溶液に、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩の10%水溶液47部を添加した。そ

の後、該水溶液を窒素気流下、温度25℃で攪拌した。

攪拌を開始してから約1分後に水溶液は白濁し、平均粒子径15 $\mu$ mの白色微粒子状の2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二アクリル酸塩が生成した。2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二アクリル酸塩は水溶液中に均一に分散していた。

この時点(攪拌を開始してから1分後)で、水溶液を攪拌しながら、アクリル酸425部、および、トリメチロールプロパントリアクリレート5.23部を混合し、溶解させることにより、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二アクリル酸塩が分散された単量体水溶液(以下、単に単量体水溶液と記す)を調製した。つまり、該単量体水溶液は、中和率が75モル%のアクリル酸塩系単量体38%水溶液である。

一方、攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロート、および窒素ガス導入管を取り付けた2Lセパラブルフラスコを反応容器とした。この反応容器に、分散安定剤としてのショ糖脂肪酸エステル(商品名・DK-エステルF-50, 第一工業製薬株式会社製)4gと、溶媒であるシクロヘキサン2Lとを仕込んだ。また、滴下ロートに、上記の単量体水溶液300gを入れた。

そして、シクロヘキサン溶液を230rpmで攪拌しながら、単量体水溶液を滴下して、該単量体水溶液を分散・懸濁させた。次いで、該シクロヘキサン溶液を60℃で2時間攪拌してアクリル酸塩系単量体を逆相懸濁重合させた。その後、反応によって生成した水をシクロヘキサンとの共沸によって除去(共沸脱水)した。上記のシクロヘキサン溶液を濾過することにより、平均粒子径が数百 $\mu$ mの球状の吸水性樹脂、即ち

、本発明にかかる吸水性樹脂を得た。

上記吸水性樹脂の平均孔径は $50\mu\text{m}$ であった。また、吸水性樹脂の諸性能を上記の方法により測定した結果、保水量は $30\text{g/g}$ 、残存単量体量は $70\text{ppm}$ 、水可溶性成分量は $9\%$ 、拡散速度は $40$ 秒、ドラ  
5 イタッチ性は $4.5\text{g}$ 、加圧下の吸水量は $10\text{g/g}$ であった。上記の結果を表2に示す。

〔実施例11〕

先ず、アクリル酸216部、アクリル酸ナトリウム37%水溶液43  
21部、ポリエチレングリコールジアクリレート5.8部、および、水  
10 887部を混合することにより、単量体水溶液を調製した。つまり、該単量体水溶液は、中和率が85モル%のアクリル酸塩系単量体約33%水溶液である。

上記の単量体水溶液を温度 $25^{\circ}\text{C}$ に保ちながら、液中に窒素ガスを吹き込むことにより、溶存酸素を追い出した。次いで、攪拌しながら、単  
15 量体水溶液に、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩の10%水溶液40部を添加した。その後、該水溶液を窒素気流下、温度 $25^{\circ}\text{C}$ で攪拌した。

攪拌を開始してから約6分後に水溶液は白濁し、平均粒子径 $7\mu\text{m}$ の白色微粒子状の2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)  
20 ニアクリル酸塩が生成した。2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ニアクリル酸塩は単量体水溶液中に均一に分散していた。

この時点で、単量体水溶液を攪拌しながら、過硫酸ナトリウム10%水溶液28部と、L-アスコルビン酸1%水溶液1.3部とを添加した。  
。添加後、単量体水溶液を攪拌し続けた。

過硫酸ナトリウム水溶液を添加してから約30秒後にアクリル酸塩系単量体の重合が開始した。これにより、気泡含有含水ゲルを得た。

得られた気泡含有含水ゲルを取り出し、実施例1の操作と同様の操作を行うことにより、吸水性樹脂を得た。上記吸水性樹脂の平均孔径は15 50  $\mu\text{m}$ であった。また、吸水性樹脂の諸性能を上記の方法により測定した結果、保水量は39 g/g、残存単量体量は240 ppm、水可溶性成分量は8%、拡散速度は21秒、ドライタッチ性は4.0 g、加圧下の吸水量は11 g/gであった。上記の結果を表2に示す。また、粒子径が300  $\mu\text{m}$ ~600  $\mu\text{m}$ の範囲内である吸水性樹脂の粒子構造を10 示す電子顕微鏡写真を図5に示す。

#### 〔実施例12〕

先ず、アクリル酸375部、アクリル酸ナトリウム37%水溶液529.0部、ポリエチレングリコールジアクリレート6.3部、および、水808部を混合することにより、単量体水溶液を調製した。つまり、該15 単量体水溶液は、中和率が85モル%のアクリル酸塩系単量体約35.5%水溶液である。

上記の単量体水溶液を温度25℃に保ちながら、液中に窒素ガスを吹き込むことにより、溶存酸素を追い出した。次いで、攪拌しながら、単量体水溶液に、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)20 二塩酸塩の10%水溶液52部を添加した。その後、該水溶液を窒素気流下、温度25℃で攪拌した。

攪拌を開始してから約2.5分後に水溶液は白濁し、平均粒子径9  $\mu\text{m}$ の白色微粒子状の2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二アクリル酸塩が生成した。2, 2'-アゾビス(2-メチルプロ

ピオンアミジン) ニアクリル酸塩は単量体水溶液中に均一に分散していた。

この時点で、単量体水溶液を攪拌しながら、過硫酸ナトリウム 10 % 水溶液 36 部と、L-アスコルビン酸 1 % 水溶液 1.7 部とを添加した。  
5。添加後、単量体水溶液を攪拌し続けた。

過硫酸ナトリウム水溶液を添加してから約 30 秒後にアクリル酸塩系単量体の重合が開始した。これにより、気泡含有含水ゲルを得た。

得られた気泡含有含水ゲルを取り出し、実施例 1 の操作と同様の操作を行うことにより、吸水性樹脂を得た。上記吸水性樹脂の平均孔径は 1  
10 00  $\mu\text{m}$  であった。また、吸水性樹脂の諸性能を上記の方法により測定した結果、保水量は 38 g/g、残存単量体量は 270 ppm、水可溶性成分量は 9 %、拡散速度は 24 秒、ドライタッチ性は 4.0 g、加圧下の吸水量は 10 g/g であった。上記の結果を表 2 に示す。

〔実施例 13〕

15 先ず、アクリル酸 375 部、アクリル酸ナトリウム 37 % 水溶液 5290 部、および、ポリエチレングリコールジアクリレート 6.3 部を混合することにより、単量体水溶液を調製した。つまり、該単量体水溶液は、中和率が 85 モル % のアクリル酸塩系単量体約 42 % 水溶液である。

上記の単量体水溶液を温度 25 °C に保ちながら、液中に窒素ガスを吹き込むことにより、溶存酸素を追い出した。次いで、攪拌しながら、単  
20 量体水溶液に、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩の 10 % 水溶液 52 部を添加した。その後、該水溶液を窒素気流下、温度 25 °C で攪拌した。

攪拌を開始してから約 2.5 分後に水溶液は白濁し、平均粒子径 9  $\mu$



mの白色微粒子状の2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二アクリル酸塩が生成した。2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二アクリル酸塩は単量体水溶液中に均一に分散していた。

- 5 この時点で、単量体水溶液に水808部を添加することにより、アクリル酸塩系単量体の濃度を約42%から約35.5%に希釈した。その後、該単量体水溶液を攪拌しながら、過硫酸ナトリウム10%水溶液36部と、L-アスコルビン酸1%水溶液1.7部とを添加した。添加後、単量体水溶液を攪拌し続けた。

- 10 過硫酸ナトリウム水溶液を添加してから約30秒後にアクリル酸塩系単量体の重合が開始した。これにより、気泡含有含水ゲルを得た。

得られた気泡含有含水ゲルを取り出し、実施例1の操作と同様の操作を行うことにより、吸水性樹脂を得た。上記吸水性樹脂の平均孔径は100 $\mu$ mであった。また、吸水性樹脂の諸性能を上記の方法により測定

- 15 した結果、保水量は38g/g、残存単量体量は270ppm、水可溶性成分量は9%、拡散速度は23秒、ドライタッチ性は4.1g、加圧下の吸水量は10g/gであった。上記の結果を表2に示す。

#### 〔実施例14〕

- 20 先ず、実施例1の重合方法と同様の重合方法を実施して気泡含有含水ゲルを得た。即ち、単量体水溶液を静置してアクリル酸塩系単量体を重合させることにより、多孔質の架橋重合体である気泡含有含水ゲルを得た。

得られた気泡含有含水ゲルを取り出し、厚さ約5mmのシート状に裁断した後、家庭用電子レンジ(商品名・NE-A460、松下電器産業

株式会社製、周波数2,450MHz)を用いてマイクロ波を照射した。照射を開始してから約30秒後に、気泡含有含水ゲルは、約10倍に膨張した状態で乾燥した。これにより、本発明にかかるシート状の吸水性樹脂を得た。

- 5 上記吸水性樹脂の平均孔径は約500 $\mu$ mであった。また、吸水性樹脂の諸性能を上記の方法により測定した結果、保水量は31g/g、残存単量体量は170ppm、水可溶性成分量は10%、拡散速度は19秒、ドライタッチ性は4.3g、加圧下の吸水量は9g/gであった。上記の結果を表2に示す。また、上記シート状の吸水性樹脂の断面構造
- 10 を示す電子顕微鏡写真を図6に示す。

〔実施例15〕

- 15 先ず、実施例1の重合方法と同様の重合方法を実施して気泡含有含水ゲルを得た。即ち、単量体水溶液を静置してアクリル酸塩系単量体を重合させることにより、多孔質の架橋重合体である気泡含有含水ゲルを得た。

得られた気泡含有含水ゲルを取り出し、厚さ約5mmのシート状に裁断した後、熱風乾燥機を用いて170℃で熱風乾燥した。気泡含有含水ゲルは、約1.5倍に膨張した状態で乾燥した。これにより、本発明にかかるシート状の吸水性樹脂を得た。

- 20 上記吸水性樹脂の平均孔径は250 $\mu$ mであった。また、吸水性樹脂の諸性能を上記の方法により測定した結果、保水量は30g/g、残存単量体量は200ppm、水可溶性成分量は9%、拡散速度は24秒、ドライタッチ性は4.5g、加圧下の吸水量は9g/gであった。上記の結果を表2に示す。

## 〔実施例16〕

実施例13にて得られた吸水性樹脂に対して、二次架橋処理を施した。先ず、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.05部、グリセリン0.75部、乳酸0.5部、水3部、および、イソプロピルアルコール0.75部を混合することにより、混合液を調製した。

次に、実施例13にて得られた吸水性樹脂100部と、上記の混合液とを混合し、得られた混合物を195℃で20分間、加熱処理した。これにより、表面近傍に共有結合が形成され、架橋密度が高められた吸水性樹脂、つまり、二次架橋処理が施された吸水性樹脂を得た。上記吸水性樹脂の平均孔径は約600 $\mu$ mであった。また、吸水性樹脂の諸性能を上記の方法により測定した結果、保水量は35g/g、残存単量体量は250ppm、水可溶性成分量は9%、拡散速度は14秒、ドライタッチ性は3.5g、加圧下の吸水量は33g/gであった。上記の結果を表2に示す。

## 15 〔比較例4〕

先ず、比較例1の重合方法と同様の重合方法を実施して含水ゲルを得た。即ち、単量体水溶液を静置してアクリル酸塩系単量体を重合させることにより、含水ゲルを得た。

得られた含水ゲルを取り出し、厚さ約5mmのシート状に裁断した後、家庭用電子レンジを用いてマイクロ波を照射して乾燥した。これにより、シート状の比較用の吸水性樹脂を得た。しかしながら、乾燥時に、含水ゲル表面の一部で放電現象が起こり、その部分が黒く焦げてしまった。

上記比較用の吸水性樹脂は、孔を有していなかった。また、比較用の

吸水性樹脂の諸性能を上記の方法により測定した結果、保水量は 27 g / g、残存単量体量は 640 ppm、水可溶性成分量は 15 %、拡散速度は 83 秒、ドライタッチ性は 7.1 g、加圧下の吸水量は 6 g / g であった。従って、上記比較用の吸水性樹脂は、拡散速度およびドライタッチ性が劣っていた。上記の結果を表 2 に示す。

〔比較例 5〕

まず、実施例 11 と同様にして、単量体水溶液を調製した。上記の単量体水溶液を温度 25 °C に保ちながら、液中に窒素ガスを吹き込むことにより、溶存酸素を追い出した。次いで、攪拌しながら、単量体水溶液に、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩の 10 % 水溶液 40 部を添加した後、直ちに、過硫酸ナトリウム 10 % 水溶液 28 部と、L-アスコルビン酸 1 % 水溶液 1.3 部とをさらに添加した。添加後、単量体水溶液を攪拌してアクリル酸塩系単量体を重合させた。これにより、気泡含有含水ゲルを得た。つまり、本発明にかかる発泡剤を生成させることなく、アクリル酸塩系単量体を重合させた。尚、該気泡含有含水ゲルは、1 mm ~ 3 mm 程度の大きさの気泡を有していた。

得られた気泡含有含水ゲルを取り出し、実施例 1 の操作と同様の操作を行うことにより、比較用の吸水性樹脂を得た。上記比較用の吸水性樹脂は、その粒子径が 850 μm ~ 10 μm であり、孔を殆ど有していなかった。また、比較用の吸水性樹脂の諸性能を上記の方法により測定した結果、保水量は 39 g / g、残存単量体量は 940 ppm、水可溶性成分量は 12 %、拡散速度は 42 秒、ドライタッチ性は 6.0 g、加圧下の吸水量は 8 g / g であった。従って、上記比較用の吸水性樹脂は、

残存単量体量が多く、かつ、拡散速度およびドライタッチ性が劣っていた。上記の結果を表2に示す。

〔比較例6〕

- 5 先ず、実施例1と同様にして、単量体水溶液を調製した。上記の単量体水溶液を温度25℃に保ちながら、液中に窒素ガスを吹き込むことにより、溶存酸素を追い出した。次いで、攪拌しながら、単量体水溶液に、界面活性剤であるソルビタンモノステアレートを実0.2%となるように添加した後、液体状の発泡剤であるシクロヘキサンを実23%となるように添加した。これにより、シクロヘキサンを平均粒子径約50μmで
- 10 単量体水溶液中に均一に分散させた。

- その後、単量体水溶液を攪拌しながら、過硫酸ナトリウム10%水溶液2.6部と、L-アスコルビン酸1%水溶液1部とを添加した。そして、十分に攪拌した後、該単量体水溶液を静置してアクリル酸塩系単量体を重合させた。これにより、含水ゲルを得た。つまり、本発明にかかる
- 15 発泡剤を用いなくて、アクリル酸塩系単量体を重合させた。尚、該含水ゲルは、2mm～3mm程度の大きさの気泡を有していた。

- 得られた含水ゲルを取り出し、実施例1の操作と同様の操作を行うことにより、比較用の吸水性樹脂を得た。上記比較用の吸水性樹脂は、その粒子径が850μm～10μmであり、孔を殆ど有していなかった。
- 20 しかも、該比較用の吸水性樹脂は、シクロヘキサン臭がした。

上記比較用の吸水性樹脂の諸性能を上記の方法により測定した結果、保水量は27g/g、残存単量体量は540ppm、水可溶性成分量は12%、拡散速度は63秒、ドライタッチ性は7.4g、加圧下の吸水量は7g/gであった。従って、上記比較用の吸水性樹脂は、拡散速度

およびドライタッチ性が劣っていた。上記の結果を表 2 に示す。

〔比較例 7〕

まず、実施例 1 と同様にして、単量体水溶液を調製した。上記の単量体水溶液を温度 25℃ に保ちながら、液中に窒素ガスを吹き込むことにより、溶存酸素を追い出した。次いで、攪拌しながら、単量体水溶液に、液体状の発泡剤であるエチレンカーボネートを 1% となるように溶解した。

その後、単量体水溶液を攪拌しながら、過硫酸ナトリウム 10% 水溶液 2.6 部と、L-アスコルビン酸 1% 水溶液 1 部とを添加した。そして、十分に攪拌した後、該単量体水溶液を静置してアクリル酸塩系単量体を重合させた。これにより、含水ゲルを得た。つまり、本発明にかかる発泡剤を用いなくて、アクリル酸塩系単量体を重合させた。尚、該含水ゲルは、2 mm ~ 3 mm 程度の大きさの気泡を有していた。

得られた含水ゲルを取り出し、実施例 1 の操作と同様の操作を行うことにより、比較用の吸水性樹脂を得た。上記比較用の吸水性樹脂は、その粒子径が 850  $\mu\text{m}$  ~ 10  $\mu\text{m}$  であり、孔を殆ど有していなかった。

上記比較用の吸水性樹脂の諸性能を上記の方法により測定した結果、保水量は 23 g/g、残存単量体量は 740 ppm、水可溶性成分量は 7%、拡散速度は 73 秒、ドライタッチ性は 8.4 g、加圧下の吸水量は 9 g/g であった。従って、上記比較用の吸水性樹脂は、拡散速度およびドライタッチ性が劣っていた。上記の結果を表 2 に示す。

表 2

5

		保 水 量 ( g / g )	残 存 単 量 体 量 ( p p m )	水 可 溶 性 成 分 量 ( % )	拡 散 速 度 ( 秒 )	ド ラ イ タ ッ チ 性 ( g )	加 圧 下 の 吸 水 量 ( g / g )	平 均 孔 径 ( μ m )
実 施 例	10	3 0	7 0	9	4 0	4 . 5	1 0	5 0
	11	3 9	2 4 0	8	2 1	4 . 0	1 1	1 5 0
	12	3 8	2 7 0	9	2 4	4 . 0	1 0	1 0 0
	13	3 8	2 7 0	9	2 3	4 . 1	1 0	1 0 0
	14	3 1	1 7 0	1 0	1 9	4 . 3	9	5 0 0
	15	3 0	2 0 0	9	2 4	4 . 5	9	2 5 0
	16	3 5	2 5 0	9	1 4	3 . 5	3 3	6 0 0
比 較 例	4	2 7	6 4 0	1 5	8 3	7 . 1	6	—
	5	3 9	9 4 0	1 2	4 2	6 . 0	8	—
	6	2 7	5 4 0	1 2	6 3	7 . 4	7	—
	7	2 3	7 4 0	7	7 3	8 . 4	9	—

10

15

## 〔実施例 17〕

20 先ず、実施例 1 の重合方法と同様の重合方法を実施して気泡含有含水ゲルを得た。即ち、単量体水溶液を静置してアクリル酸塩系単量体を重合させることにより、多孔質の架橋重合体である気泡含有含水ゲルを得た。

得られた気泡含有含水ゲルを取り出し、約 20 mm ~ 1 mm の大きさに細分した後、熱風乾燥機を用いて 150 °C で熱風乾燥した。次いで、

乾燥物をロールミルを用いて粉碎し、さらに20メッシュの篩で分級することにより、本発明にかかる吸水性樹脂を得た。

上記の吸水性樹脂が多孔質であることを電子顕微鏡写真で確認した。該吸水性樹脂の平均孔径は60 $\mu$ mであった。次に、吸水性樹脂100部、無機粉体（商品名・アエロシル200、日本アエロシル株式会社製）0.3部を添加し、充分に混合することにより、本発明にかかる吸水性樹脂組成物を得た。得られた吸水性樹脂組成物の諸性能を上記の方法により測定した結果、保水能は33g/g、吸水速度は77秒、加圧下の通液速度は112秒であった。上記の結果を表3に示す。

10      〔実施例18〕

先ず、実施例2の重合方法と同様の重合方法を実施して気泡含有含水ゲルを得た。即ち、単量体水溶液を静置してアクリル酸塩系単量体を重合させることにより、多孔質の架橋重合体である気泡含有含水ゲルを得た。

15      得られた気泡含有含水ゲルを取り出し、約20mm～1mmの大きさに細分した後、熱風乾燥機を用いて150℃で熱風乾燥した。次いで、乾燥物をロールミルを用いて粉碎し、さらに20メッシュの篩で分級することにより、本発明にかかる吸水性樹脂を得た。

次いで、上記の吸水性樹脂に対して、二次架橋処理を施した。先ず、20      グリセリン1部と、水3部と、イソプロピルアルコール1部とを混合することにより、混合液を調製した。次に、上記の吸水性樹脂100部と、上記の混合液とを混合し、得られた混合物を195℃で25分間、加熱処理した。これにより、表面近傍に共有結合が形成され、架橋密度が高められた吸水性樹脂、つまり、二次架橋処理が施された吸水性樹脂を



得た。二次架橋処理が施された吸水性樹脂の平均孔径は  $70\text{ }\mu\text{m}$ 、残存単量体量は  $150\text{ ppm}$ 、水可溶性成分量は  $5\%$ 、加圧下の吸水量は  $31\text{ g/g}$  であった。

次に、この吸水性樹脂  $100$  部に、無機粉体（商品名・アエロシル  $200$ ，日本アエロシル株式会社製） $0.3$  部を添加し、充分に混合することにより、本発明にかかる吸水性樹脂組成物を得た。得られた吸水性樹脂組成物の諸性能を上記の方法により測定した結果、保水能は  $31\text{ g/g}$ 、吸水速度は  $68$  秒、加圧下の通液速度は  $32$  秒であった。上記の結果を表  $3$  に示す。

#### 10      〔実施例 $19$ 〕

先ず、アクリル酸  $38.6$  部、アクリル酸ナトリウム  $37\%$  水溶液  $40.9$  部、トリメチロールプロパントリアクリレート  $0.45$  部、および、脱イオン水  $53$  部を混合することにより、単量体水溶液を調製した。

上記の単量体水溶液を温度  $25^\circ\text{C}$  に保ちながら、液中に窒素ガスを吹き込むことにより、溶存酸素を追い出した。次いで、攪拌しながら、単量体水溶液に、 $2, 2'$ -アゾビス（ $2$ -メチルプロピオンアミジン）二塩酸塩の  $10\%$  水溶液  $4.3$  部を添加した。その後、該水溶液を窒素気流下、温度  $25^\circ\text{C}$  で攪拌した。

攪拌を開始してから約  $7$  分後に水溶液は白濁し、平均粒子径  $9\text{ }\mu\text{m}$  の白色微粒子状の  $2, 2'$ -アゾビス（ $2$ -メチルプロピオンアミジン）二アクリル酸塩が生成した。そして、攪拌を開始してから  $11$  分後に、アクリル酸塩系単量体に対する  $2, 2'$ -アゾビス（ $2$ -メチルプロピオンアミジン）二アクリル酸塩の生成量が  $0.32\%$  となった。 $2, 2'$ -アゾビス（ $2$ -メチルプロピオンアミジン）二アクリル酸塩は単量

体水溶液中に均一に分散していた。

この時点で、単量体水溶液を攪拌しながら、過硫酸ナトリウム 10 % 水溶液 2.6 部と、L-アスコルビン酸 1 % 水溶液 1 部とを添加した。添加後、単量体水溶液を攪拌し続けた。

- 5 過硫酸ナトリウム水溶液を添加してから約 10 分後に、単量体水溶液の温度は約 88 °C に達した。その後、温度を 70 °C ~ 80 °C に維持しながら、さらに 12 分間、単量体水溶液を攪拌してアクリル酸塩系単量体を重合させた。これにより、気泡含有含水ゲルを得た。

- 10 得られた気泡含有含水ゲルを取り出し、約 20 mm ~ 1 mm の大きさに細分した後、熱風乾燥機を用いて 150 °C で熱風乾燥した。次いで、乾燥物をロールミルを用いて粉碎し、さらに 20 メッシュの篩で分級することにより、本発明にかかる吸水性樹脂を得た。

- 次いで、上記の吸水性樹脂に対して、二次架橋処理を施した。まず、エチレングリコールジグリシジルエーテル 0.05 部、グリセリン 0.75 部、乳酸 0.5 部、水 3 部、および、イソプロピルアルコール 0.75 部を混合することにより、混合液を調製した。次に、上記の吸水性樹脂 100 部と、上記の混合液とを混合し、得られた混合物を 195 °C で 20 分間、加熱処理した。さらに、該混合物に、重量平均分子量が 7 万のポリエチレンイミンの 30 % 水溶液 5 部を混合し、得られた混合物を加熱処理した。これにより、表面近傍に共有結合およびイオン結合が形成され、架橋密度が高められた吸水性樹脂、つまり、二次架橋処理が施された吸水性樹脂を得た。
- 15
- 20

次に、この吸水性樹脂 100 部に、無機粉体（商品名・アエロジル 200，日本アエロジル株式会社製）0.3 部を添加し、充分に混合する

ことにより、本発明にかかる吸水性樹脂組成物を得た。得られた吸水性樹脂組成物の諸性能を上記の方法により測定した結果、保水能は28 g / g、吸水速度は56秒、加圧下の通液速度は23秒であった。上記の結果を表3に示す。

5      〔比較例8〕

先ず、反応容器に、アクリル酸800部、テトラアリルオキシエタン4部、および、水3166部を仕込み、単量体水溶液を調製した。上記の単量体水溶液中に窒素ガスを吹き込むことにより、溶存酸素を追い出すと共に、該単量体水溶液の温度を10℃に設定した。

10     そして、単量体水溶液中の溶存酸素が1ppm以下になった時点で、触媒として、2, 2'-アゾビスアミジノプロパン二塩酸塩2.4部を水10部に溶解させてなる水溶液、アスコルビン酸0.2部を水10部に溶解させてなる水溶液、および、過酸化水素35%水溶液2.29部を水10部にて希釈してなる水溶液を、この順序で添加した。

15     添加後、しばらくして重合が開始し、約2時間後に、単量体水溶液の温度は最高で約65℃～70℃に達した。これにより、含水ゲルを得た。その後、該含水ゲルを断熱容器内に入れ、3時間保持することにより、残存単量体量を1,000ppm以下に減少させた。

20     上記の含水ゲルを取り出し、挽肉機を用いて細分した。この細分化された含水ゲルの温度は約66℃であった。次に、この含水ゲルに、水酸化ナトリウム50%水溶液640部を添加した。水酸化ナトリウム50%水溶液の温度は38℃であった。そして、中和が均一に行われるように、該含水ゲルを水溶液中でさらに細分化しながら、該水溶液を攪拌した。水溶液は中和によって発熱し、その温度は88℃～93℃にまで上

昇した。

次に、上記の水溶液に、架橋剤であるエチレングリコールジグリシジルエーテル 2.4 部を水 50 部に溶解させてなる水溶液を添加した。エチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液の温度は 24℃であった。  
5。そして、エチレングリコールジグリシジルエーテルを均一に分散させて表面架橋が均一に行われるように、該含水ゲルを水溶液中でさらに細分化しながら、該水溶液を攪拌した。

中和および表面架橋が施された上記の含水ゲルを取り出し、回転型ドラムドライヤーを用いて 105℃で乾燥させて、該含水ゲルの水分含有  
10 量を 10%とした。これにより、フレーク状の乾燥物を得た。次いで、乾燥物を粉碎し、さらに 20メッシュの篩と 325メッシュの篩とを用いて分級することにより、比較用の吸水性樹脂組成物を得た。

得られた比較用の吸水性樹脂組成物の諸性能を上記の方法により測定した結果、保水能は 31 g/g、吸水速度は 87 秒、加圧下の通液速度  
15 は 600 秒であった。従って、上記比較用の吸水性樹脂組成物は、吸水速度および加圧下の通液速度が劣っていた。上記の結果を表 3 に示す。

#### 〔比較例 9〕

先ず、アクリル酸 72.1 g を水 18.0 g で希釈してなる水溶液を冷却しながら、水酸化ナトリウム 30% 水溶液 98.9 g を添加して中  
20 和した。その後、該水溶液に、過硫酸カリウム 2.8% 水溶液 10.7 g を加えて均一溶液とした。これにより、ラジカル重合開始剤が添加された単量体水溶液を調製した。

一方、攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロート、および窒素ガス導入管を取り付けた 500 ml のフラスコを反応容器とした。この反応容

器に、シクロヘキサン 283 ml と、ポリオキシエチレンドデシルエーテル硫酸エステルナトリウム塩 25% 水溶液 2.2 g とを仕込み、300 rpm で攪拌することにより、ポリオキシエチレンドデシルエーテル硫酸エステルナトリウム塩を分散させた。そして、フラスコ内を窒素置換した後、75℃ に昇温した。また、滴下ロートに、上記の単量体水溶液を入れた。

そして、シクロヘキサン溶液を攪拌しながら、単量体水溶液を 30 分間かけて滴下して、該単量体水溶液を分散・懸濁させた。滴下終了後、該シクロヘキサン溶液を 75℃ で 1.5 時間攪拌し、さらに、80℃ で 4 時間攪拌してアクリル酸塩系単量体を逆相懸濁重合させた。重合中、反応容器内の水をシクロヘキサンとの共沸によって連続的に除去（共沸脱水）した。

反応容器内の水の量が重合前に加えた水の量の 30% になった時点で、反応容器内にエチレングリコールジグリシジルエーテル 0.18 g を添加し、さらに 30 分間反応させた。

反応終了後、上記のシクロヘキサン溶液を濾過し、得られた含水ゲルを減圧乾燥させることにより、アクリル酸（ナトリウム）重合体 88.0 g を得た。次いで、該重合体を粉碎し、さらに 20 メッシュの篩を用いて分級することにより、比較用の吸水性樹脂組成物を得た。

得られた比較用の吸水性樹脂組成物の諸性能を上記の方法により測定した結果、保水能は 30 g/g、吸水速度は 81 秒、加圧下の通液速度は 670 秒であった。従って、上記比較用の吸水性樹脂組成物は、吸水速度および加圧下の通液速度が劣っていた。上記の結果を表 3 に示す。

〔比較例 10〕

市販されている紙オムツを分解することにより、吸水性樹脂を取り出した。上記の紙オムツとして、ムーニーパワースリム（商品名，ユニ・チャーム株式会社製、以下、市販品 A と記す）、ドレミ（商品名，新王子製紙株式会社製、以下、市販品 B と記す）、メリーズパンツ（商品名 5 ，花王株式会社製、以下、市販品 C と記す）、および、ムーニーマン（商品名，ユニ・チャーム株式会社製、以下、市販品 D と記す）を用いた。そして、これら比較用の吸水性樹脂、つまり、市販品 A ～ D の諸性能を上記の方法により測定した。

また、市販されている吸水性樹脂であるサンウェット IM-5000 10 （商品名，三洋化成工業株式会社製、以下、市販品 E と記す）、および、アラソープ 720 （商品名，荒川化学株式会社製、以下、市販品 F と記す）についても、その諸性能を上記の方法により測定した。

上記の結果を表 3 に示す。上記市販品 A ～ F は、吸水速度および加圧下の通液速度の少なくとも一方が劣っていた。

77

表 3

5

10

15

		保水能 (g/g)	吸水速度 (秒)	加圧下の通液速度 (秒)
実施例	17	33	77	112
	18	31	66	32
	19	28	56	23
比較例	8	30	81	670
	9	31	87	600以上
比較例 10	市販品A	31	48	254
	市販品B	26	33	1000以上
	市販品C	29	37	600以上
	市販品D	38	87	1000以上
	市販品E	30	48	600以上
	市販品F	20	8	512

尚、発明を実施するための最良の形態の項においてなした具体的な実施態様または実施例は、あくまでも、本発明の技術内容を明らかにするものであって、そのような具体例にのみ限定して狭義に解釈されるべきものではなく、本発明の精神と次に記載する特許請求の範囲内で、いろいろと変更して実施することができるものである。

#### 産業上の利用の可能性

上記の方法によれば、水性液体の拡散性や吸水速度、保水能、およびドライタッチ性等の吸水特性に優れると共に、水可溶性成分量や残存単

量体量が低減された吸水性樹脂を安価にかつ簡単に工業的に得ることができる。

- また、上記の構成によれば、水性液体の加圧下の通液性や拡散性に優れ、ゲルブロックを生じることではなく、かつ、吸水速度や保水能等が向上された吸水性樹脂および吸水性樹脂組成物を提供することができる。
- 5

- 吸水性樹脂並びに吸水性樹脂組成物は、例えば、紙オムツや生理用ナプキン、失禁パット、創傷保護材、創傷治療材等の衛生材料（体液吸収物品）；ペット用の尿等の吸収物品；建材や土壌用保水材、止水材、パッキング材、ゲル水囊等の土木建築用資材；ドリップ吸収材や鮮度保持
- 10
- 材、保冷材等の食品用物品；油水分離材、結露防止材、凝固材などの各種産業用物品；植物や土壌等の保水材等の農園芸用物品；等の種々の分野の吸収物品に好適に用いることができる。これにより、上述した優れた性能を示す吸収物品を提供することができる。



## 請 求 の 範 囲

1. 吸水性樹脂の製造方法は、

不飽和単量体と架橋剤とを含む単量体水溶液に、平均粒子径が  $1\ \mu\text{m}$   
5  $\sim 100\ \mu\text{m}$  の範囲内の固体の発泡剤を分散させた後、該不飽和単量体  
を重合させるステップを含んでいる。

2. クレーム 1 に記載の吸水性樹脂の製造方法であって、

不飽和単量体を重合させるステップは、単量体水溶液を攪拌しながら  
行われる。

10 3. クレーム 1 に記載の吸水性樹脂の製造方法であって、

不飽和単量体を重合させるステップは、単量体水溶液を攪拌すること  
なく行われる。

4. クレーム 1 に記載の吸水性樹脂の製造方法であって、

不飽和単量体を重合させるステップは、 $40\ ^\circ\text{C} \sim 120\ ^\circ\text{C}$  の範囲内で  
15 行われる。

5. クレーム 1 に記載の吸水性樹脂の製造方法であって、

上記不飽和単量体は、アクリル酸、および、アクリル酸の水溶性塩類  
からなる群より選ばれる少なくとも一種のアクリル酸塩系単量体を主成  
分として含んでいる。

20 6. クレーム 5 に記載の吸水性樹脂の製造方法であって、

上記水溶性塩類は、ナトリウム塩およびカリウム塩からなる群より選  
ばれる少なくとも一種である。

7. クレーム 1 に記載の吸水性樹脂の製造方法であって、

上記架橋剤は、分子内にビニル基を複数有する化合物、分子内にビニ

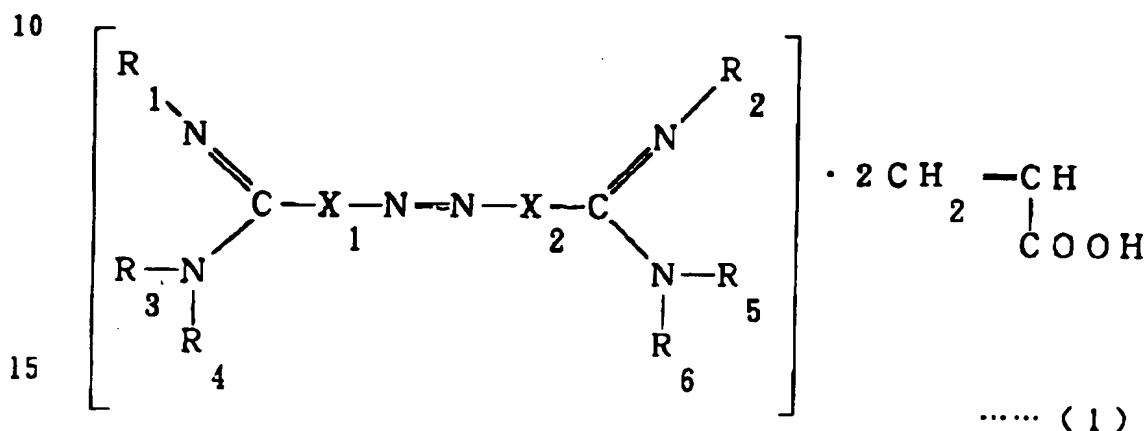
ル基を少なくとも1つ有すると共に、不飽和単量体のカルボキシル基と反応し得る官能基を少なくとも1つ有する化合物、および、分子内に該カルボキシル基と反応し得る官能基を複数有する化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種である。

5 8. クレーム1に記載の吸水性樹脂の製造方法であって、

上記発泡剤は、不飽和単量体 100 重量部に対して、0.005 重量部～25 重量部の範囲内で用いられる。

9. クレーム 1 に記載の吸水性樹脂の製造方法であって、

上記発泡剤は、一般式(1)



(式中、 $X_1$ 、 $X_2$  は、それぞれ独立して、炭素数 1~4 のアルキレン基を表し、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1~4 のアルキル基、アリール基、アリル基、

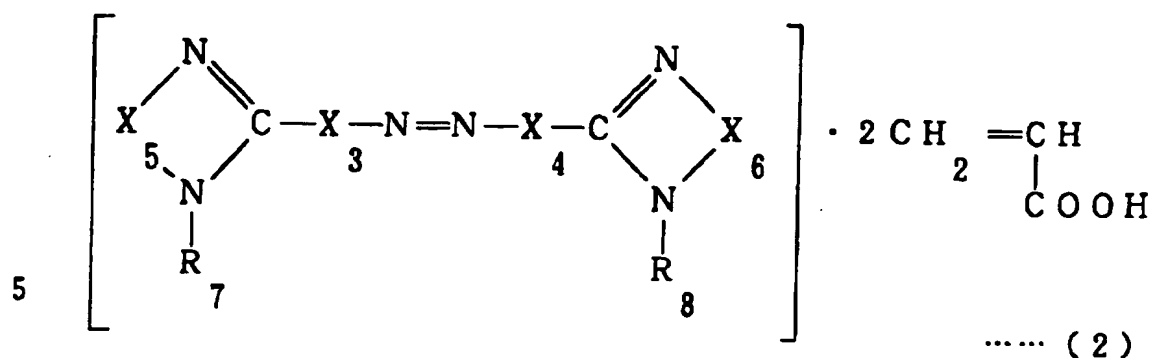
<sup>20</sup> またはベンジル基を表す)

で表される、アミノ基含有アゾ化合物のアクリル酸塩である。

10. クレーム1に記載の吸水性樹脂の製造方法であって、

上記発泡剤は、一般式(2)

8 1



(式中、 $\text{X}_3$ 、 $\text{X}_4$  は、それぞれ独立して、炭素数 1～4 のアルキレン基を表し、 $\text{X}_5$ 、 $\text{X}_6$  は、それぞれ独立して、炭素数 2～4 のアルキレン基を表し、 $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$  は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1～4 のアルキル基を表す)

で表される、アミノ基含有アゾ化合物のアクリル酸塩である。

1 1. クレーム 1 に記載の吸水性樹脂の製造方法であって、  
上記発泡剤は、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)  
)二アクリル酸塩である。

15 1 2. クレーム 1 に記載の吸水性樹脂の製造方法は、さらに、  
不飽和単量体を重合させるステップの前に、  
発泡剤前駆体を単量体水溶液に溶解した後、該単量体水溶液中で発泡  
剤を析出させるステップを含んでいる。

1 3. クレーム 1 2 に記載の吸水性樹脂の製造方法であって、  
20 発泡剤を析出させるステップは、発泡剤前駆体と不飽和単量体とを反  
応させるステップを含んでいる。

1 4. クレーム 1 2 に記載の吸水性樹脂の製造方法であって、  
上記発泡剤前駆体は、アミノ基含有アゾ化合物の塩酸塩である。

1 5. クレーム 1 に記載の吸水性樹脂の製造方法であって、

不飽和単量体を重合させるステップは、分散安定剤の存在下で行われる。

16. クレーム15に記載の吸水性樹脂の製造方法であって、  
上記分散安定剤は界面活性剤である。

5 17. クレーム15に記載の吸水性樹脂の製造方法であって、  
上記分散安定剤は水溶性高分子である。

18. クレーム15に記載の吸水性樹脂の製造方法であって、  
上記分散安定剤は、ポリビニルアルコール、デンプンおよびその誘導  
体、および、セルロースおよびその誘導体からなる群より選ばれる少な  
10 くとも一種である。

19. クレーム1に記載の吸水性樹脂の製造方法は、さらに、  
不飽和単量体を重合させるステップの後に、  
吸水性樹脂の表面近傍を表面架橋剤を用いて処理し、共有結合を形成  
するステップを含んでいる。

15 20. クレーム19に記載の吸水性樹脂の製造方法であって、  
上記表面架橋剤は、吸水性樹脂が有するカルボキシル基と反応して共  
有結合を形成し得る官能基を複数有している化合物である。

21. クレーム19に記載の吸水性樹脂の製造方法であって、  
上記表面架橋剤は、多価アルコール化合物、エポキシ化合物、多価ア  
20 ミン化合物、多価アミン化合物とハロエポキシ化合物との縮合物、およ  
び、アルキレンカーボネート化合物からなる群より選ばれる少なくとも  
一種である。

22. クレーム19に記載の吸水性樹脂の製造方法は、さらに、  
共有結合を形成するステップの後に、

吸水性樹脂の表面近傍をカチオン性化合物を用いて処理し、イオン結合を形成するステップを含んでいる。

23. クレーム22に記載の吸水性樹脂の製造方法であって、

上記カチオン性化合物は、吸水性樹脂が有するカルボキシル基と反応  
5 してイオン結合を形成し得る官能基を複数有している化合物である。

24. クレーム22に記載の吸水性樹脂の製造方法であって、

上記カチオン性化合物は、カチオン性高分子電解質および／またはこれらの塩である。

25. クレーム1に記載の吸水性樹脂の製造方法は、さらに、

10 不飽和単量体を重合させるステップの後に、

含水ゲルを乾燥させるステップを含んでいる。

26. クレーム25に記載の吸水性樹脂の製造方法は、さらに、

含水ゲルを乾燥させるステップの後に、

乾燥物を粉砕するステップを含んでいる。

15 27. 吸水性樹脂は、

10  $\mu\text{m}$ ～500  $\mu\text{m}$ の範囲内の平均孔径を有する多孔質であり、かつ、吸水開始から60分間後の加圧下の吸水量が25 g/g以上、水可溶性成分量が15重量%以下、残存単量体量が500 ppm以下である。

28. 吸水性樹脂組成物は、

20 保水能が20 g/g以上、吸水速度が120秒以下、加圧下の通液速度が200秒以下である。

29. 吸水性樹脂組成物は、

10  $\mu\text{m}$ ～500  $\mu\text{m}$ の範囲内の平均孔径を有する多孔質であり、かつ、吸水開始から60分間後の加圧下の吸水量が25 g/g以上、水可

溶性成分量が15重量%以下、残存単量体量が500ppm以下である  
吸水性樹脂と、無機粉末とを含んでいる。

30. クレーム29に記載の吸水性樹脂組成物であって、

吸水性樹脂100重量部に対する無機粉体の割合は、0.001重量  
5 部～10重量部の範囲内である。

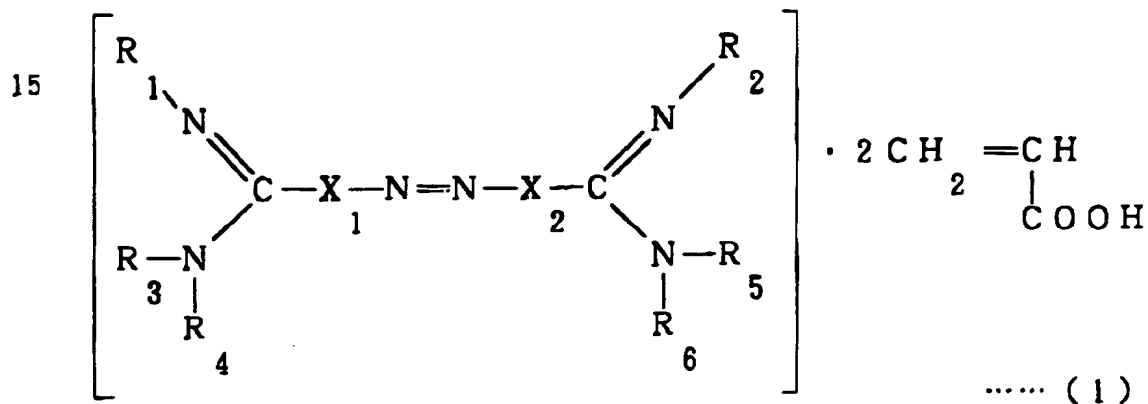
31. クレーム29に記載の吸水性樹脂組成物であって、

上記吸水性樹脂の平均粒子径は、50 $\mu$ m～1,000 $\mu$ mの範囲内  
である。

32. クレーム29に記載の吸水性樹脂組成物であって、

10 上記無機粉末は、コールターカウンター法により測定された平均粒子  
径が200 $\mu$ m以下の二酸化珪素および珪酸（塩）からなる群より選ば  
れる少なくとも一種である。

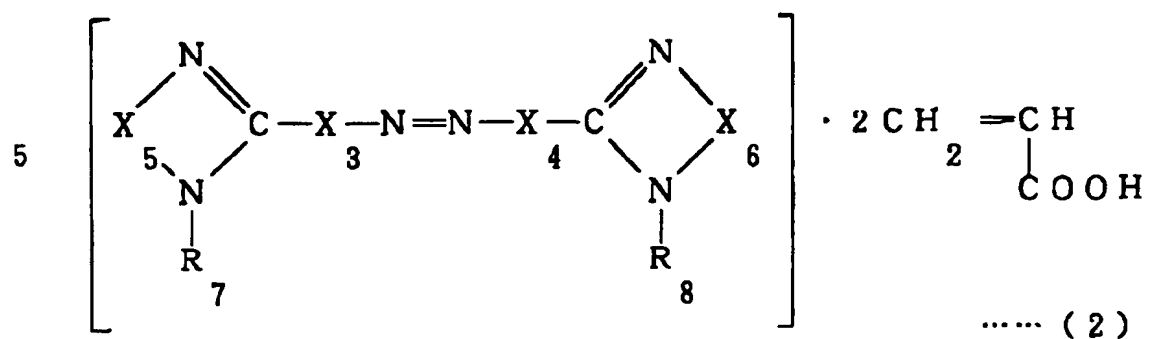
33. 一般式(1)



(式中、 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  は、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキ  
レン基を表し、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$  は、それぞれ独立  
して、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、アリール基、アリル基、  
またはベンジル基を表す)

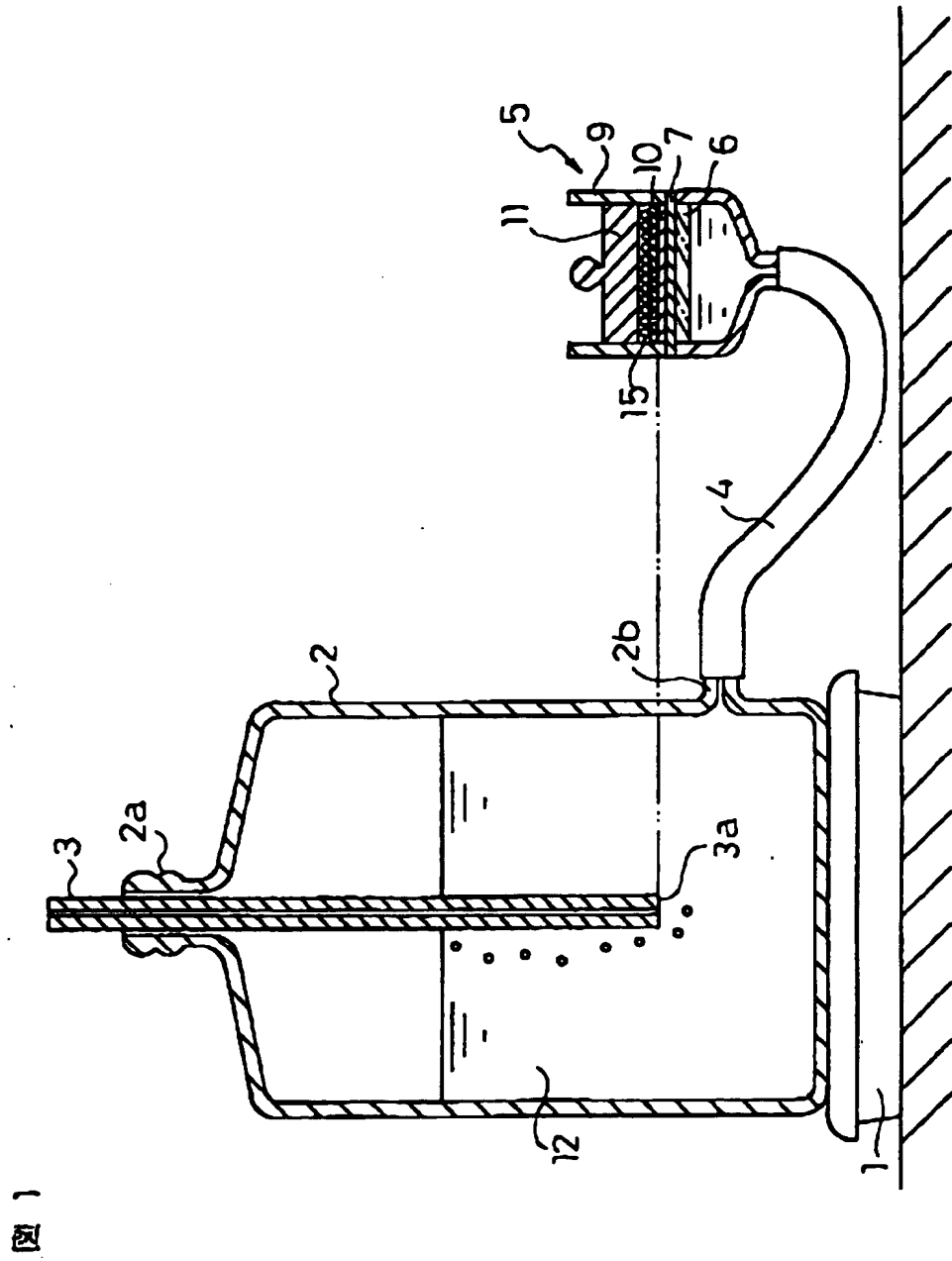
で表される、アミノ基含有アゾ化合物のアクリル酸塩。

34. 一般式(2)



(式中、 $\text{X}^3$ 、 $\text{X}^4$  は、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキレン基を表し、 $\text{X}^5$ 、 $\text{X}^6$  は、それぞれ独立して、炭素数2～4のアルキレン基を表し、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$  は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表す)

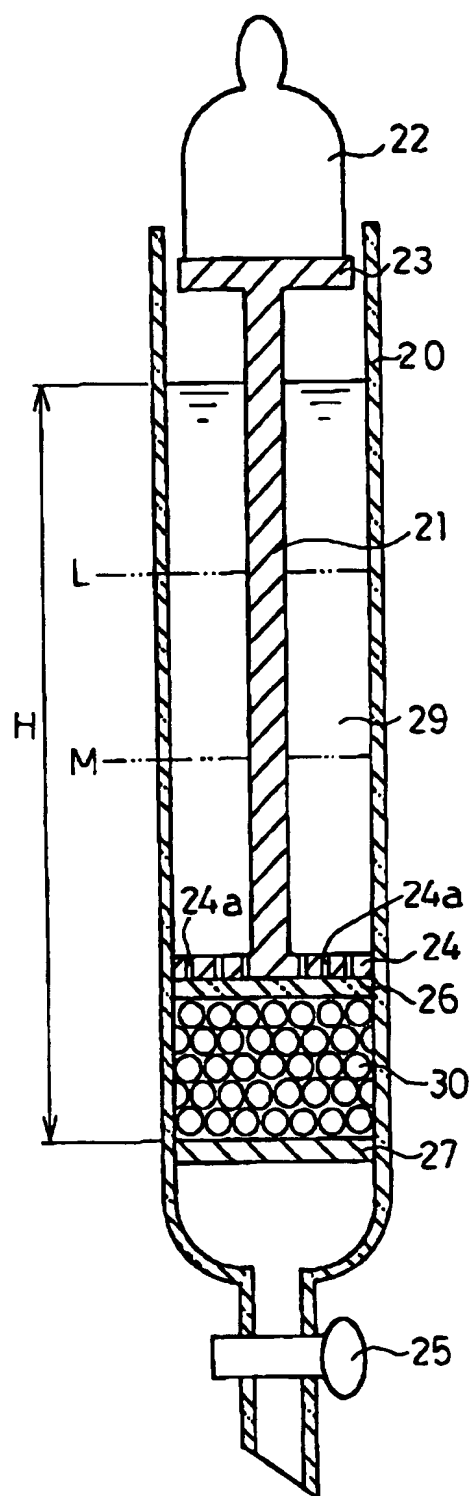
で表される、アミノ基含有アゾ化合物のアクリル酸塩。





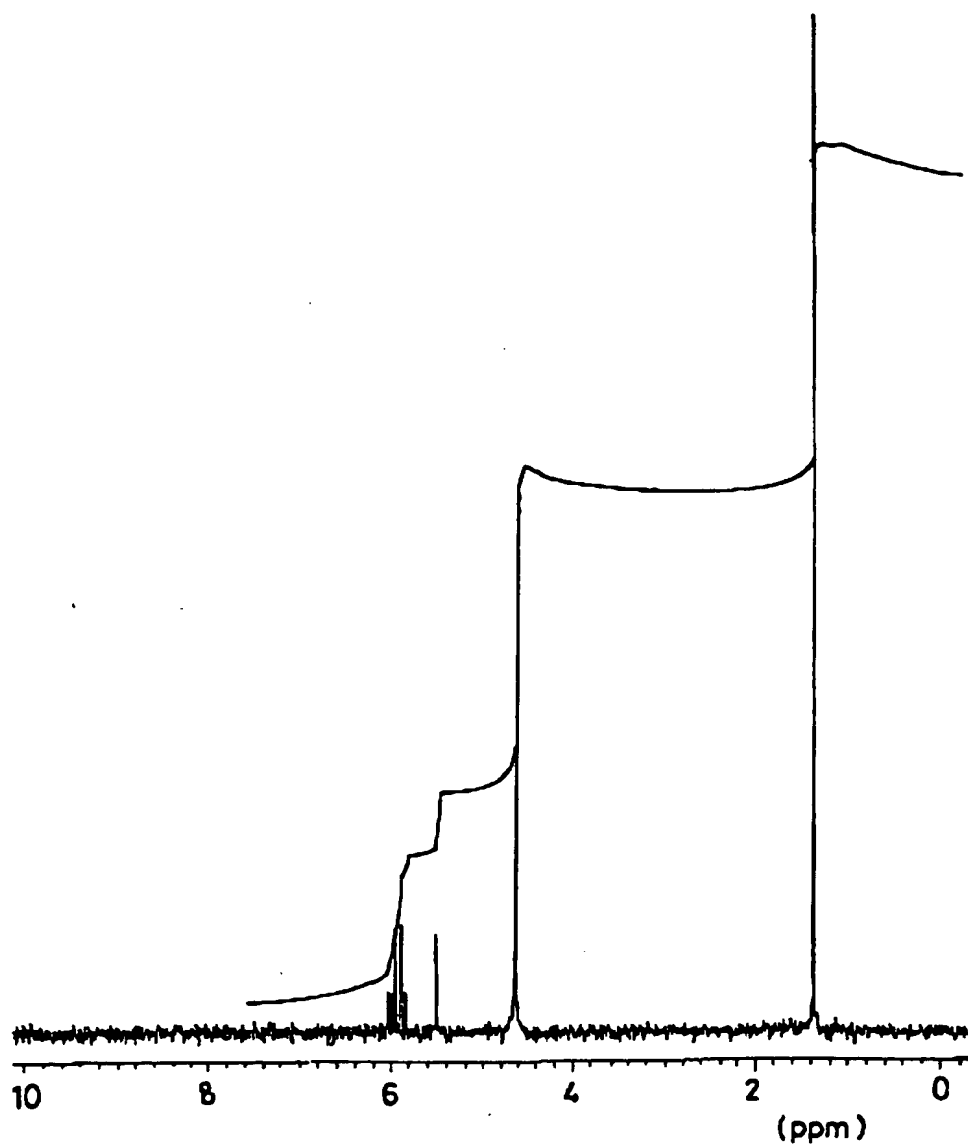
2/7

圖 2

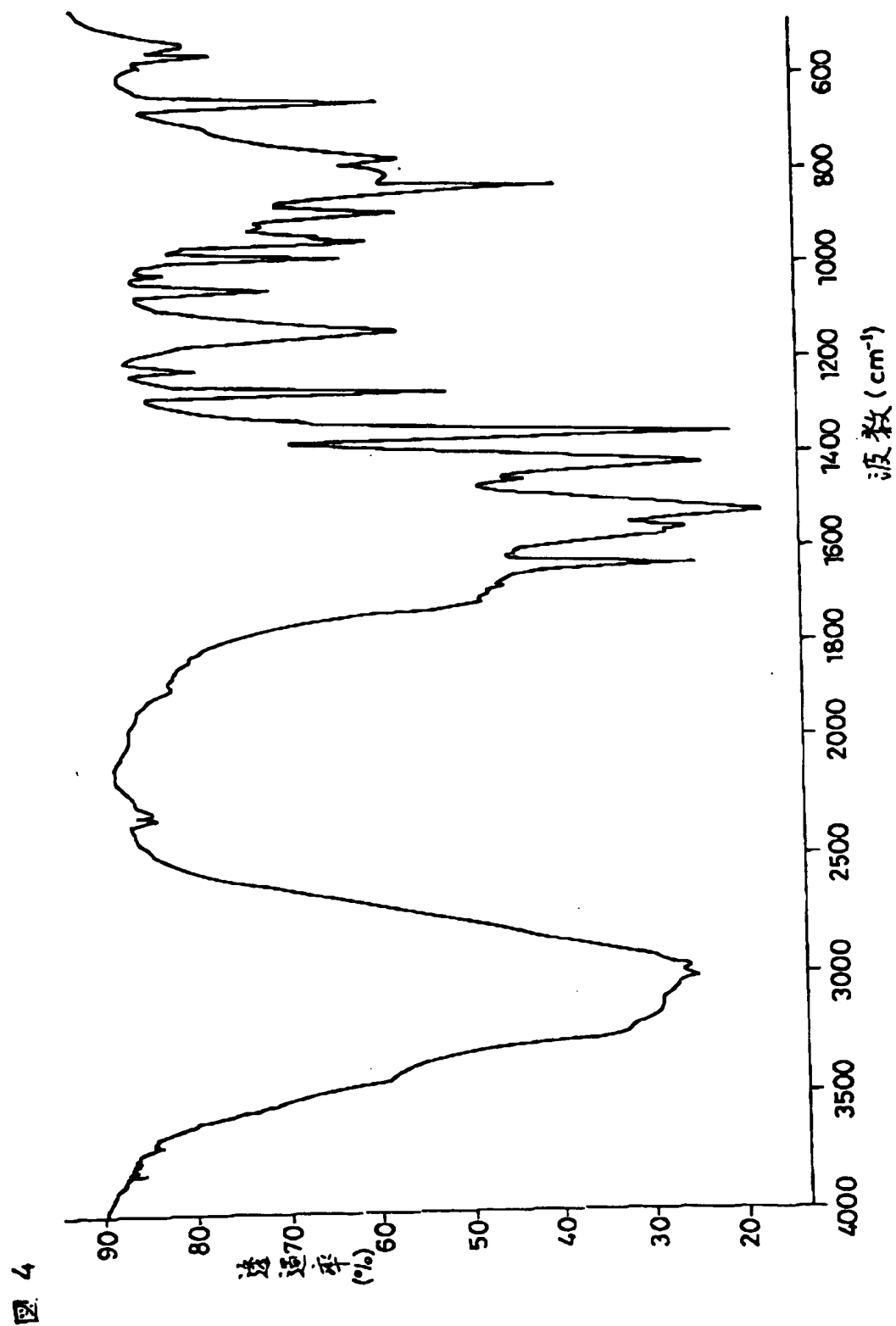


3/7

图 3



4/7



5/7

図 5



図 6



図 7



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/02523

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**Int. Cl<sup>6</sup> C08J9/06, 9/16, C07C257/14, C07D233/64, 239/06, 243/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> C08J9/06, 9/16, C07C257/14, C07D233/64, 239/06, 243/04, A61F13/15

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1996

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1996

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category <sup>o</sup>	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 3-503059, A (Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung eV.), July 11, 1991 (11. 07. 91), Claim, lines 12 to 17, upper part, right column, page 5, last line, upper part, left column to line 19, lower part, left column, page 6 & US, 5,026,738, A	1 - 8
A	JP, 46-18488, B1 (Toray Industries, Inc.), May 24, 1971 (24. 05. 71), Claim, lines 21 to 29, column 4 (Family: none)	1 - 8
A	JP, 5-70597, A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), March 23, 1993 (23. 03. 93), Claim, table, page 9 (Family: none)	27 - 32
A	JP, 64-26545, A (Nippon Carbide Industries Co., Inc.), January 27, 1989 (27. 01. 89), Claim (Family: none)	33, 34

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.<sup>o</sup> Special categories of cited documents:<sup>"A"</sup> document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<sup>"E"</sup> earlier document but published on or after the international filing date<sup>"L"</sup> document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (to be specified)<sup>"O"</sup> document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<sup>"P"</sup> document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<sup>"T"</sup> later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<sup>"X"</sup> document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<sup>"Y"</sup> document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art<sup>"Δ"</sup> document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

March 22, 1996 (22. 03. 96)

Date of mailing of the international search report

April 9, 1996 (09. 04. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No. ....

PCT/JP95/02523

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 57-192356, A (Bayer AG.), November 26, 1982 (26. 11. 82), Claim & EP, 65,136, A2 & US, 4,452,737, A	33, 34



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C08J9/06, 9/16, C07C257/14, C07D233/64, 239/06, 243/04,

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C08J9/06, 9/16, C07C257/14, C07D233/64, 239/06, 243/04, A61F13/15

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-1996年

## 国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ON LINE

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 3-503059, A (フラウンホーファー・ゲツセルシヤ フト・ツアー・フュールデルンク・ダー・アングヴァンテン・ フォルシユンク・エー・ファウ), 11. 7月, 1991 (11. 07. 91), クレーム, 第5頁上段右欄第12-17行, 第6頁上段左欄 末行一同頁下段左欄第19行& US, 5,026,738, A	1-8
A	JP, 46-18488, B1 (東レ株式会社), 24. 5月, 1971 (24. 05. 71),	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日  
若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献  
(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日  
の後に公表された文献「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と  
矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため  
に引用するもの「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規  
性又は進歩性がないと考えられるもの「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文  
献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性  
がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

22. 03. 96

## 国際調査報告の発送日

09.04.96

## 名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官 (権限のある職員)

井 出 隆 一 ⑤

4 F 7 3 1 0

電話番号 03-3581-1101 内線 3429

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	クレーム, 第4欄第21-29行(ファミリーなし)  JP, 5-70597, A (株式会社 日本触媒), 23. 3月. 1993 (23. 03. 93), クレーム, 第9頁の表(ファミリーなし)	27-32
A	JP, 64-26545, A (日本カーバイド工業株式会社), 27. 1月. 1989 (27. 01. 89), クレーム (ファミリーなし)	33, 34
A	JP, 57-192356, A (バイエル・アクチエンゲゼルシャ フト), 26. 11月. 1982 (26. 11. 82), クレーム & EP, 65.136, A2&US, 4,452,737, A	33, 34

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:



**BLACK BORDERS**



**IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**



**FADED TEXT OR DRAWING**



**BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**



**SKEWED/SLANTED IMAGES**



**COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**



**GRAY SCALE DOCUMENTS**



**LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**



**REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**



**OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**